

А. А. Шидловский

ОСНОВЫ ПИРОТЕХНИКИ

Издание четвертое, переработанное и дополненное

Допущено Министерством высшего

и среднего специального образования СССР

в качестве учебного пособия

для студентов химико-технологических специальностей



высших учебных заведений

Москва

«МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1973

Шидловский А. А. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.

Четвертое издание книги по сравнению с прежними изданиями переработано и содержит материалы, отражающие достижения пиротехники за последние годы.

В книге излагаются общие теоретические основы пиротехники, описываются свойства компонентов, горючих и окислителей, современные методы составления и расчета пиротехнических составов, даются сведения о свойствах пиротехнических составов.

Большое внимание уделено физической природе рассматриваемых процессов горения. Отдельно рассматриваются свойства различных видов пиротехнических составов (осветительных, зажигательных, твердого ракетного топлива и др.).

Книга является учебным пособием для студентов вузов. Она также представляет интерес для научных работников и инженеров, работающих в области пиротехники и в смежных с ней областях.

Табл. 85. Ил. 89.

Рецензенты кандидаты техн. наук Н. Н. Иванова и Н. А. Бильдюкевич

Издательство «Машиностроение», 1973 г.

Александр Александрович Шидловский

ОСНОВЫ ПИРОТЕХНИКИ

Редактор И. А. Суворова

Технический редактор В. Д. Элькинд Переплет художника В. Б. Торгашева Корректор Л. Ф. Никифорова

Сдано в набор 1/XII 1972 г. Подписано к печати 21/IV 1973 г. Т-05488

Формат 60X90 1/16 Бумага № 1

Печ. л. 20 Уч. -изд. л. 20,5

Тираж 5000 экз. Заказ 2176

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многочисленные и весьма разнообразные пиротехнические средства находят широкое применение в военном деле и в различных отраслях народного хозяйства.

Развитие химии и физики горения обеспечивает возможность создания новых видов пиротехнических составов.

В настоящее время в этой области накоплен значительный опыт. В предлагаемом учебном пособии (4-е издание) авторы стремились по возможности обобщить этот опыт. При написании книги были использованы опубликованные за последние годы работы как советских, так и иностранных специалистов.

Излагаемый в книге материал курса «Основы пиротехники» состоит из двух частей.

В первой части дана классификация составов, рассматриваются методы испытания, общие для всех видов пиротехнических составов.

Особое внимание при этом уделено рассмотрению процессов горения. Авторы стремились обобщить накопленный к настоящему времени материал о факторах, определяющих скорость горения составов, показать на некоторых примерах возможный механизм их горения.

Вторая часть книги посвящена описанию отдельных видов пиротехнических составов и их специфических свойств. Здесь же дается краткое описание устройств и действия некоторых пиротехнических средств. Эта часть книги написана заново (гл. XI—XXII), обновлены главы II, VII, VIII, дано много новых рисунков. Параграфы 1—2 и 6—8 гл. XI, гл. XII, XIII и § 1—6 гл. XV написаны канд. техн. наук И. И. Вернидубом, гл. XVIII—канд. техн. наук Е. С. Шахиджановым и гл. XXII—канд. техн. наук В. И. Коноваловым. Параграф 9 гл. XI и частично § 6 гл. VI написаны инж. А. В. Сметана.

Автор весьма признателен кандидатам техн. наук Н. Н. Ивановой и Н. А. Бильдюкевич за многие ценные замечания и указания, сделанные ими при рецензировании рукописи.

Все замечания и пожелания по книге автор просит направлять по адресу: Москва, Б-78, 1-й Басманный пер., 3, издательство «Машиностроение».

Часть первая

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

ГЛАВА I

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ И СОСТАВАХ

Слово «пиротехника» произошло от греческих слов: пир - огонь и техне - искусство, умение.

Пиротехника - это наука о свойствах пиротехнических (огневых) составов и изделий из них и способах их изготовления.

Пиротехнические составы при сжигании (или взрыве) дают световой, тепловой, дымовой, звуковой или реактивный эффекты, используемые в военной технике и в ракетах различного назначения.

Применению пиротехнических составов в народном хозяйстве (в промышленности, на транспорте, при научных исследованиях и др.) посвящена XXI глава; там же сообщаются некоторые сведения о фейерверочных составах.

§ 1.КЛАССИФИКАЦИЯ

Пиротехническими составами снаряжают следующие виды средств военного назначения:

- 1) осветительные средства (авиабомбы, артиллерийские снаряды, авиационные факелы и др.), используемые для освещения местности в ночных условиях;
- 2) фотоосветительные средства (фотобомбы, фотопатроны), используемые при ночной аэрофотосъемке: и для других целей;
- 3) трассирующие средства, делающие видимой траекторию полета пуль и снарядов (и других подвижных объектов) и тем самым облегчающие пристрелку по быстро движущимся целям;
- 4) средства инфракрасного излучения, используемые для слежения за полетом ракет и в качестве ложных целей;
- 5) ночные сигнальные средства (патроны и др.), применяемые для подачи сигналов;
- 6) дневные сигнальные средства (патроны и др.), используемые для той же цели, но в дневных условиях;
- 7) зажигательные средства (бомбы, снаряды, пули и многие др.), служащие для уничтожения военных объектов противника;
- 8) маскирующие средства (дымовые шашки, снаряды и др.), употребляемые для получения дымовых завес;
- 9) ракеты различного назначения и дальности полета, использующие твердое пиротехническое топливо;
- 10) учебно-имитационные средства, употребляемые как на маневрах и учениях, так и в боевой обстановке. Они имитируют действие атомных бомб, фугасных снарядов и бомб, а также различные явления на поле боя: орудийные выстрелы, пожары и др., и могут этим дезориентировать службу наблюдения противника;
- 11) целеуказательные средства (снаряды, бомбы и др.), указывающие местонахождение объектов противника;
- 12) пиротехнические газогенераторы, используемые для различных целей.

Пиротехнические составы используются также и в различных областях народного хозяйства.

К пиротехническим составам военного назначения можно отнести следующие:

- 1) осветительные;
- 2) фотоосветительные (фотосмеси);
- 3) трассирующие;
- 4) инфракрасного излучения;

- 5) зажигательные;
- 6) ночных сигнальных огней;
- 7) цветных сигнальных дымов;
- 8) маскирующих дымов;
- 9) твердое пиротехническое топливо;
- 10) безпазовые (для замедлителей);
- 11) газогенерирующие;
- 12) воспламенительные, содержащиеся в небольшом количестве во всех пиротехнических средствах;
- 13) прочие: имитационные, свистящие и др.

Многие составы применяются в самых различных видах средств; так, например, осветительные составы часто используют в трассирующих средствах; составы маскирующих дымов могут быть использованы и в учебно-имитационных средствах и т. д.

Пиротехнические составы можно также классифицировать по характеру процессов, протекающих при их горении.

Пламенные составы

1. Белопламенные.
2. Цветнопламенные.
3. Составы инфракрасного излучения.

Тепловые составы

1. Термитно-зажигательные.
2. Безгазовые (малогазовые).

Дымовые составы

1. Белого и черного дыма.
2. Цветного дыма.

Вещества и смеси, сгорающие за счет кислорода воздуха

1. Металлы и сплавы металлов.
2. Фосфор, его растворы и сплавы. 3. Смеси нефтепродуктов.
4. Различные вещества и смеси, загорающие при соприкосновении с водой или воздухом.

§ 2. ГОРЕНИЕ СОСТАВОВ

В форме горения могут протекать высокоэкзотермические химические реакции. Наблюдаемое при этом в большинстве случаев образование пламени (или свечение) не является, однако, непременным признаком горения; так, например, при горении дымовых составов пламени и выделения света не наблюдается.

Процесс горения характеризуется:

- 1) наличием подвижной зоны реакции, имеющей высокую температуру (сотни и тысячи градусов) и отделяющей еще не прореагировавшие (холодные) вещества от продуктов реакции;
- 2) отсутствием скачка давления в зоне реакции (в пламени); этим процессы горения существенно отличаются от процессов взрыва.

Горение пиротехнического состава — это окислительно-восстановительная реакция, в которой окисление горючих идет одновременно с восстановлением окислителей.

По степени гомогенности начальной системы различают несколько видов горения: горение твердого или жидкого топлива за счет кислорода воздуха - это гетерогенное горение. Горение взрывчатых газовых (или жидких) смесей или индивидуальных взрывчатых веществ — это горение гомогенное.

Пиротехнические составы — механические смеси твердых, тонко измельченных компонентов — по степени гомогенности находятся посередине между конденсированным топливом и индивидуальными веществами (или гомогенными смесями).

Степенью гомогенности определяются многие свойства пиротехнических составов.

Горение пиротехнических составов осуществляется теплопередачей из зоны реакции, к слоям, в которых идет подготовка к процессу горения. На том же принципе основано и воспламенение пиросоставов. Для возникновения горения, необходимо создать местное повышение температуры в составе; это достигается обычно непосредственным воздействием на состав горячих пороховых газов или применением специальных воспламенительных составов.

Когда пиросостав приводится в действие огневым импульсом и горение его происходит в открытом пространстве, то скорость горения его невелика (обычно несколько мм/с).

Если же горение происходит в замкнутом пространстве или если в качестве инициатора используется капсюль-детонатор, то может возникнуть взрыв (скорость которого измеряется сотнями, а иногда и тысячами м/с).

В некоторых случаях ускорение горения наблюдается и при сгорании в открытом пространстве большого количества пиротехнических составов.

Для изготовления состава и снаряжения им изделия или средства проводятся следующие операции:

- 1) подготовка компонентов (измельчение, сушка) 2) приготовление состава (смешение компонентов);
- 3) уплотнение и формование состава (прессованием или иным способом);
- 4) снаряжение им изделия.

Для нормального действия состава необходимо, чтобы компоненты его были тонко измельчены и равномерно смешаны. В хорошо изготовленном составе, за исключением термита частицы компонентов обычно уже неразличимы простым глазом.

Уплотнением состава достигается замедление горения, уменьшение объема занимаемого им в изделии, и сообщение составу большой механической прочности. В большинстве изделий составы используются в уплотненном (спрессованном) виде.

Подготовка компонентов чаще всего неопасна, так как взятые в отдельности компонентов составов в большинстве случаев нечувствительны к механическим воздействиям (удару, трению) и не обладают взрывчатыми свойствами.

Однако этого нельзя сказать о горючих, рассеянных в воздухе в виде пыли. Известны случаи взрывов алюминиевой пыли. В некоторых случаях удар или трение могут вызвать воспламенение горючих. Так, например, наблюдалось воспламенение красного фосфора при протирании его через металлические сита.

Исключением являются также окислители - перхлорат аммония, нитрат аммония и хлораты металлов, которые даже в чистом виде без горючих примесей при наличии мощного начального импульса могут дать взрыв.

Смеси окислителей с горючими, т. е. пиросоставы, чувствительных к механическим импульсам и при ударе или трении может возникнуть взрыв. Поэтому приготовление и прессование составов, как правило, являются опасными операциями.

§ 3. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПИРОТЕХНИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ И СОСТАВАМ

Основное требование - это получение при действии пиротехнического средства максимального специального эффекта. Для различных средств специальный эффект обуславливается различными факторами. Этот вопрос подробно разбирается при описании свойств отдельных категорий составов и средств. Здесь же приводятся только несколько примеров.

Для трассирующих средств, специальный эффект определяется хорошей видимостью полета пули или снаряда. Видимость, в свою очередь, определяется силой света пламени и зависит также от цвета пламени.

Для зажигательных средств хороший специальный эффект обуславливается (при наличии подходящей конструкции боеприпасов) созданием достаточно большого очага пожара, высокой температурой пламени, достаточным временем горения состава, а также количеством и свойствами шлаков, получающихся при горении.

Для маскирующих дымовых средств, специальный эффект определяется созданием возможно большей, густой и устойчивой дымовой завесы.

Пиротехнические средства не должны представлять опасности при обращении с ними и хранении. Получаемый при их действии эффект не должен ухудшаться после длительного хранения.

Материалы, используемые для изготовления пиротехнических средств, должны быть по возможности недефицитны. Технологический процесс изготовления должен быть простым, безопасным и допускающим механизацию и автоматизацию производства.

Пиротехнические составы должны обладать следующими качествами:

- 1) давать максимальный специальный эффект при минимальном расходе состава;
- 2) иметь по возможности большую плотность (и в порошкообразном, и в прессованном виде);
- 3) сгорать равномерно с определенной скоростью;
- 4) обладать химической и физической стойкостью при длительном хранении;
- 5) иметь возможно меньшую чувствительность к механическим импульсам;
- 6) не быть чрезмерно чувствительными к тепловым воздействиям (не воспламеняться при небольшом подъеме температуры, при попадании искры и т. п.);
- 7) иметь минимальные взрывчатые свойства; редкие случаи, когда наличие взрывчатых свойств необходимо, будут оговорены ниже;
- 8) иметь несложный технологический процесс изготовления;
- 9) не содержать в себе компонентов, оказывающих токсическое действие на человеческий организм.

* Эффективность действия определяется не только рецептом состава, но также конструкцией изделия и внешними условиями (давление, температура), при которых происходит сгорание состава. Изделия из пиротехнических составов (шашки, факелы) должны обладать достаточной механической прочностью, отвечающей требованиям эксплуатации.

При разработке новых составов необходимо в каждом отдельном случае тщательно продумать выбор горючего и окислителя и рассчитать количественные соотношения между ними, при этом следует учитывать и их физико-химические свойства.

Разработка составов значительно усложняется еще и тем, что для удовлетворения всех требований в большинстве случаев к двойной смеси (окислитель — горючее) приходится добавлять еще и другие компоненты.

§ 4. НАЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ

В пиротехнические составы входят следующие компоненты:

- а) горючие;
- б) окислители;
- в) связующие (цементаторы) - органические полимеры, обеспечивающие механическую прочность уплотненных (спрессованных) составов;
- г) ускорители и замедлители горения;
- д) флегматизаторы - добавки, уменьшающие чувствительность составов к трению или удару;
- е) вещества технологического назначения (жирующие добавки, растворители для связующих и др.). Кроме того, в составы сигнальных огней вводятся вещества, сообщающие окраску пламени, а в дымовые составы — дымообразующие вещества.

В некоторых случаях один и тот же компонент может выполнять в составе несколько различных функций. Так, например, связующие всегда выполняют в составе функции горючих, а иногда и замедлителей горения.

В сигнальных составах нитрат стронция является окислителем и одновременно сообщает красную окраску пламени.

§5. ВОЗМОЖНЫЕ ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Любая химическая реакция протекает с разрывом связей между атомами и образованием других новых связей.

Очевидно, тепло будет выделяться в том случае, когда разрываемые связи будут слабыми, а вновь образуемые - более прочными.

Наиболее прочные связи образуются при соединении атомов элементов, противоположных по своим свойствам, т. е. типичных металлов с типичными неметаллами, например, фтором или кислородом. При взаимодействии их образуются ионные соединения. При соединении между собой неметаллов (элементов VA— VIIA групп периодической системы) имеем полярные соединения и большей частью энергетически малопрочные связи.

Фтор и кислород являются при обычных условиях газами, что исключает возможность их применения в пиротехнических изделиях. В качестве окислителей можно было бы использовать соединения, в которых кислород или фтор были бы слабо связаны с другими неметаллами. Однако большинство таких соединений являются или газами или низкокипящими жидкостями, как, например, ClF_3 , OF_2 , NF_3 , N_2F_4 , SF_6 , Cl_2O_7 , ClO_2 , NO_2 , N_2O_4 и др.

Это обстоятельство, а также токсичность и слишком большая химическая активность этих веществ в большинстве случаев препятствуют их практическому применению.

Этого в значительной степени можно избежать, если оксиды неметаллов (ангидриды) соединить с оксидами металлов, например, $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KClO}_4$; $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KN}_3$ т. п.

При этом образуются соли, по своим свойствам вполне пригодные для использования. Они менее химически активны, порошки их при обычной температуре могут быть смешиваемы с горючими; и смеси эти являются достаточно химически стойкими. Таковы обычно применяемые в пиротехнике окислители: перхлораты и нитраты щелочных (или щелочноземельных) металлов, например, KClO_4 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др. Они удобны для использования, но, конечно, значительно менее энергетически выгодны, чем элементарный кислород.

Другой тип окислителей - это оксиды малоактивных металлов. Реакции вытеснения их более активными металлами (стоящими выше в ряду напряжений) протекают с выделением значительного количества тепла. Такова, например, реакция горения железоалюминиевого термита:



Аналогично можно было бы ожидать использования смесей, в которых более активный металл вытеснял бы менее активный из его фторидов. Но, кроме экономических соображений, применению в пиротехнике фторидов в качестве окислителей препятствует еще и то обстоятельство, что фтор (элемент чрезвычайно активный) редко образует твердые соединения с малопрочными связями.

В принципе было бы возможно использование в качестве окислителей таких оксидов металлов, как, например, Mn_2O_7 , CrO_3 и до но свойства этих соединений не благоприятствуют их применению; Mn_2O_7 - это химически малоустойчивая жидкость CrO_3 — хромовый ангидрид, сильно гигроскопичен.

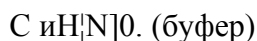
* Исключением являются фториды ксенона: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 и XeF_8 [77].

Взаимодействие Mn_2O_7 или CrO_3 с оксидами металлов приводит к образованию приемлемых для практического применения солей, например:



Пероксиды металлов выгодны по большому (по сравнению с оксидами тех же металлов) содержанию в них кислорода, но многие из них малоустойчивы при нагревании (например, CaO_2) или по отношению к воде (например, Na_2O_2). Практически пока из пероксидов в пиротехнике используются только BaO_2 и в редких случаях - SrO_2 и надперекись - NaO_2 .

Обратимся теперь к рассмотрению горючих. Кроме металлов, прочные связи с фтором и кислородом дает водород; достаточно прочные связи с кислородом образуют также бор, углерод, кремний фосфор. Значит, эти простые вещества (элементы), а также некоторые их соединения (углеводороды, бороводороды и др.) могут быть использованы в пиротехнике в качестве горючих. Но тут же невольно возникает вопрос: так как некоторые неметаллы (азот, хлор) дают с кислородом, а также с водородом и углеродом малопрочные связи, то почему же не объединить атомы этих элементов в молекулу таким образом чтобы азот (или хлор) выполнял в ней роль буфера, отделяя С и Н от кислорода?



При внешнем энергичном воздействии на такую молекулу буфер будет выброшен, а при соединении С и Н с кислородом с образованием CO_2 и H_2O выделится большое количество тепла. Следовательно, весьма экзотермическими могут быть и реакции внутримолекулярного горения.

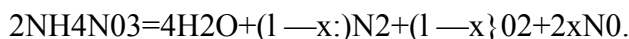
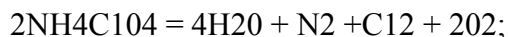
Эта мысль совершенно справедлива и давно реализована. Вещества содержащие в молекуле между С и Н, с одной стороны, и О, с другой, буфер - азот (или хлор), давно известны: это нитросоединения или эфиры азотной (или хлорной) кислоты. Вещества эти способны к внутримолекулярному горению. Но у них имеется с точки зрения пиротехника, один весьма существенный недостаток. Гомогенность системы, малое расстояние между атомами в молекуле приводит к тому, что при энергичном воздействии извне на вещество разрушение его может протекать с большой скоростью, в форме взрыва. Иначе говоря, это вещества взрывчатые (далее сокращенно ВВ).

Использование внутримолекулярного горения ВВ в пиротехнике возможно, но сопряжено во многих случаях со значительным риском: при нарушении режима горения может произойти переход горения во взрыв.

Вместе с тем между микрогетерогенными системами - пиротехническими составами, с одной стороны, и гомогенными системами - индивидуальными ВВ, с другой, возможна промежуточная ступень.

Если в молекуле какого-либо вещества, содержащего буфер - азот, будет мало атомов водорода и углерода и избыток (конечно, до известного предела) атомов кислорода, то такое вещество будет способно к реакции внутримолекулярного горения, но тепло такой реакции невелико, температура горения невысока, и вероятность перехода горения во взрыв будет значительно меньше.

Именно такими веществами являются, например, нитрат или перхлорат аммония. При горении этих веществ выделяется свободный кислород, а теплота и температура горения сравнительно невелики:



Однако энергетику этих веществ легко повысить, добавив к ним некоторое (по расчету) количество горючего (можно использовать органическое связующее), чтобы целиком использовать избыточный кислород этих веществ. Если добавка горючего значительна и нарушает гомогенность системы, то опасность перехода горения во взрыв будет уменьшена.

Наряду с этим может быть реализован и другой вариант. Имеются вещества с буфером - азотом, содержащие мало атомов кислорода и избыток атомов С и Н. Такие вещества тоже будут способны к реакциям внутримолекулярного горения, но тепло и температура таких реакций будут невелики, а следовательно, будет мала и вероятность перехода горения во взрыв. К таким веществам могут быть отнесены нитрогуанидин $\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_2$, динитротолуол $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, полинитроуретаны, поливи-нилнитрат и др.

Энергетику этих веществ также легко повысить добавлением к ним некоторого количества окислителя (из числа веществ, не способных к экзотермическому процессу разложения). В этом случае происходит нарушение гомогенности и тем самым значительно уменьшается возможность возникновения взрыва.

§ 6. СПОСОБНОСТЬ К ГОРЕНИЮ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ И СМЕСЕЙ

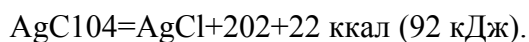
В соответствии с принципом Берглю (он, безусловно, справедлив для высокоэкзотермических реакций, протекающих при комнатной температуре) всякая химическая система, для которой возможна экзотермическая реакция, при подборе соответствующих внешних условий должна оказаться способной к распространению в ней процесса горения.

Для подтверждения этого положения автор книги провел ряд термохимических расчетов, а затем доказал экспериментально способность к горению некоторых индивидуальных веществ и двойных смесей.

К числу таких веществ относятся аммонийные соли многих кислот, многие соли гидразина и гидроксилamina, комплексные соединения — амины нитратов металлов.

Также способными к горению оказались двойные смеси высококалорийных металлов (Mg, Al) с водой, карбонатами металлов, органическими соединениями, содержащими кислород (спиртами, углеводами и др.).

В некоторых случаях термохимический расчет реакции имеет уже другой смысл - он производится с целью оценки пожароопасности (или взрывоопасности) системы. Так, например, установленная в 1957 г. в результате несчастного случая взрывоопасность перхлората серебра могла быть предсказана заранее на основании термохимического расчета:



Вещества или смеси, практически не способные к горению или взрыву при комнатной температуре, так как при разложении их выделяется слишком мало тепла, приобретают

эту способность при повышении в них запаса энергии, т. е. в условиях повышенной температуры. Примером этому может служить грандиозный взрыв расплава хлората калия (Ливерпуль, 1899 г.). Добавка к хлорату калия малых количеств горючего (1% идитола + 5% катализатора MnO_2) делает его способным к горению при комнатной температуре (при атмосферном давлении). Полезный материал по вопросу о неожиданных пожарах и взрывах имеется в статье.

ГЛАВА II

ОКИСЛИТЕЛИ

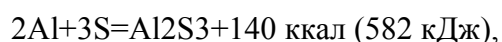
Смесь горючего с окислителем является основой всякого пиротехнического состава.

Сгорание горючих веществ на воздухе протекает обычно медленнее, чем сгорание их за счет кислорода окислителя, и поэтому смеси, не содержащие в себе окислителя (см. гл. XV, § 5—7), используются пиротехниками реже, чем составы с окислителями.

Кроме кислородных соединений, в качестве окислителей используются иногда и вещества, не содержащие в себе кислорода.

Окислителями могут быть и простые вещества — неметаллы, находящиеся при обычных условиях в твердом состоянии.

Так, в форме горения могут протекать реакции соединения между высококалорийными металлами (Mg, Al, Zr и др.) и такими неметаллами, как сера, фосфор, а также азот, углерод и бор. Однако использование реакций такого типа пока ограничено. В некоторых многокомпонентных осветительных и зажигательных составах используется реакция



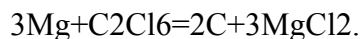
что соответствует выделению 0,9 ккал (3,75 кДж) на 1 г смеси.

Из сложных веществ в качестве окислителей могут быть использованы только те, для разложения которых с выделением кислорода, галогенов или серы требуется значительно меньше тепла, чем то, которое выделяет при своем окислении горючее.

Наибольшее выделение тепла, не считая кислорода, наблюдается при соединении металлов с фтором или хлором. Сравнительно малопрочные химические связи галогены имеют в соединениях с углеродом. Известны смеси с бескислородным балансом, окислителями в которых являются хлор - ганические или фторор - ганические соединения.

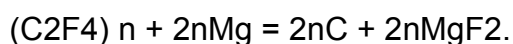
* Исключением является тот случай, когда образуется взвесь тонкодисперсного порошка горючего в воздухе.

В дымовых составах используются смеси с окислителем гек-сахлорэтаном. Реакция горения в таких смесях протекает по уравнению



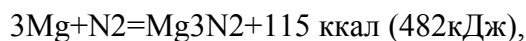
Такие металлы, как магний или алюминий, при соединении с фтором выделяют больше тепла, чем при соединении с кислородом.

Способной к горению является смесь магния с политет-рафторэтиленом (тефлоном):

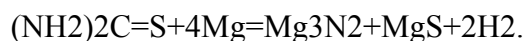


Найденная расчетным путем теплота горения составляет около 2,3 ккал (9,6 кДж) на 1 г смеси.

В специальных пиротехнических смесях окислителями могут служить галогениды, а также сульфиды и нитриды малоактивных металлов (меди, свинца и др.). Соединение магния или алюминия с азотом протекает с выделением вполне ощутимого количества тепла



что соответствует 1,14 ккал (4,76 кДж) на 1 г смеси реагирующих веществ. Поэтому весьма возможно, что способными к горению окажутся смеси Mg или Al с некоторыми богатыми азотом органическими соединениями (например, гуанидином CN_3H_5). Также, очевидно, будут способны к горению и смеси Mg или Al с комбинированным серно-азотным балансом, например смесь с тиомочавиной:



Далее в настоящей главе рассматриваются только те соединения, окислительное действие которых обуславливается содержащимся в них кислородом.

§ 1. ВЫБОР ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Окислитель должен быть твердым веществом с температурой плавления не ниже 50-60° С и обладать следующими свойствами:

- 1) содержать максимальное количество кислорода;
- 2) легко отдавать кислород при горении состава;
- 3) быть устойчивым в интервале от -60 до +60 С и не разлагаться от действия воды;
- 4) быть по возможности малогигроскопичным;
- 5) не оказывать токсического действия на человеческий организм.

Однако иногда в составах применяются окислители, которые не обладают всеми перечисленными свойствами: например, NaNO_3 или NaClO_4 весьма гигроскопичны, многие соединения свинца токсичны.

В ряде случаев приходится мириться с некоторыми отрицательными свойствами окислителей и учитывать их при технологическом процессе изготовления составов и изделий (например, герметизировать изделие).

Особое внимание следует обращать на то, чтобы составы, изготовленные с применением выбранного окислителя, не были чрезмерно чувствительны к механическим импульсам и не обладали значительными взрывчатыми свойствами.

При выборе окислителя для пламенных составов следует учитывать интенсивность излучения продуктов распада окислителя в различных частях спектра. В составах сигнальных огней нельзя употреблять окислители, которые изменяли бы окраску пламени; например, в составы красного, зеленого и синего огней нельзя вводить соли натрия.

Чрезвычайно важно также, чтобы окислитель обеспечивал требуемую скорость горения состава.

В качестве окислителей, которые могут быть использованы в смеси с любыми горючими, в пиросоствах применяют следующие соединения:

Соли

1. Нитраты — NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
2. Перхлораты — KClO_4 , реже NaClO_4 .
3. Хлорат — KClO_3 .

Пероксиды

Пероксид бария — BaO_2 .

Следует также отметить возможность применения перманганата калия KMnO_4 , хлоратов натрия и бария NaClO_3 и $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и пероксида стронция SrO_2 .

Бихромат калия, используемый в качестве добавочного окислителя в спичечных составах, в других случаях почти не применяется.

Известно, что порошки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 оказывают сильное разъедающее действие на слизистые оболочки.

Эллерн отмечает, что окислители — соли: броматы, иодаты и периодаты представляют пока только теоретический интерес. Однако иодат свинца $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ используется в противо-градовых составах (см. гл. XXI) для получения PbI_2 .

Иногда в качестве окислителей используются способные к внутримолекулярному горению взрывчатые (и полувзрывчатые) вещества:

- а) тринитротолуол (тротил), гексоген и др.;
- б) соли аммония — перхлорат NH_4ClO_4 и реже нитрат NH_4NO_3 .

Однако при применении их во многих случаях сильно возрастают взрывчатые свойства составов и увеличивается чувствительность составов к механическим импульсам.

Кроме перечисленных выше окислителей, имеются также соединения, которые условно могут быть названы *окислителями второго рода*. Эти соединения требуют так много тепла для выделения из них кислорода, что смеси их с органическими веществами (или сажой) не способны к горению.

Окислители второго рода можно использовать только в смеси с порошками таких высококалорийных металлов, каковы, например, магний, алюминий или цирконий.

Из окислителей второго рода в военной пиротехнике широко используются только оксиды железа — Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

В промышленных пирометаллургических процессах в качестве окислителей в составах, используемых для получения чистых металлов, применяются оксиды многих металлов — хрома, ванадия и др.

К окислителям второго рода должны быть отнесены сульфаты, например, BaSO_4 и CaSO_4 , а также сульфиты и карбонаты металлов.

В циркониевых составах используются оксиды свинца — Pb_3O_4 , PbO_2 и хроматы тяжелых металлов — PbCrO_4 , BaCrO_4 .

Экспериментально установлено, что вода может выполнять роль окислителя в составах, содержащих в себе магний или алюминий.

§ 2. СВОЙСТВА ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Наиболее существенными для пиротехники свойствами окислителей являются:

- 1) плотность;
- 2) температура плавления;
- 3) температура интенсивного разложения;
- 4) теплота реакции разложения;
- 5) вычисляемое на основании уравнения реакции термического разложения (см. табл. 2.1) процентное содержание в окислителе активного (т. е. используемого на окисление горючего) кислорода;
- 6) гигроскопичность;
- 7) температура плавления и кипения продуктов распада. Следует отметить, что интенсивный распад окислителя в большинстве случаев протекает при температуре, равной или даже несколько большей, чем температура его плавления.

Однако понятие «температура интенсивного разложения» является часто весьма неопределенным; его следовало бы заменить значением температуры, при которой парциальное давление кислорода над окислителем равнялось бы какой-то определенной величине, например, 5 или 50 мм рт. ст. (0,66-103 или 6,6-103 Н/м²); к сожалению, для большинства окислителей таких данных пока не имеется.

Таблица 2.1

Свойства окислителей

Формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Уравнения реакций разложения в условиях горения, содержащих горючие вещества	Температура разложения, °С	Теплота разложения, кДж/моль	Вязкость, Па·с	Нормальная вязкость	Всплываемость, г/см ³	Всплываемость, г/см ³	Всплываемость, г/см ³	Всплываемость, г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
KClO ₃	123	2,3	300	$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$	96	104	+16	+2,7	39	0,56	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
NaClO ₄	122	2,5	480 (с разложением)	$2NaClO_4 = 2NaCl + 4O_2$	96	90	+12	+1,5	50	1,90	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
KClO ₄	139	2,5	570 (550)	$2KClO_4 = 2KCl + 4O_2$	106,4	104	+1,2	+0,15	46	2,17	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
NaNO ₃	85	2,2	308 (~600)	$2NaNO_3 = Na_2O + 2NO_2 + O_2$	111	101	-121	-24	47	2,13	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
KNO ₃	101	2,1	456 (~700)	$2KNO_3 = K_2O + 2NO_2 + O_2$	115	87	-151	-30	40	2,59	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
Sr(NO ₃) ₂	232	2,9	645 (~800)	$Sr(NO_3)_2 = SrO + 2NO_2 + O_2$	201	142	-80	-18	38	2,63	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
Ba(NO ₃) ₂	261	3,2	582 (~600)	$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + O_2$	207	138	-104	-21	30	2,97	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂
BaO ₂	169	5,0	(~700)	$BaO_2 = BaO + 0,5O_2$	150	133	-17	-17	9	10,6	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂	В дыму, спеченный, разлагается с выделением O ₂

* Цифры в скобках обозначают температуру разложения в вакууме.

Уравнения реакций термического разложения окислителей приводятся во многих справочниках. Их следует принимать во внимание, но вместе с тем учитывать, что в условиях горения составов (высокая температура+наличие восстановителя-горючего) разложение окислителей часто протекает иначе: оно становится более полным, так как весь (или почти весь) содержащийся в окислителе кислород расходуется на окисление горючего. Теплота реакции разложения вычисляется с использованием закона Гесса.

Количественная оценка гигроскопичности будет рассмотрена в § 3 этой главы.

В табл. 2.1 приведены свойства наиболее часто используемых окислителей (свойства NH₄ClCO₄ и NH₄NO₃, см. в гл. XVIII).. В графе 5 приведены уравнения наиболее вероятных реакций разложения окислителей в условиях горения составов.

При низкотемпературном разложении хлорат калия разлагается с образованием перхлората и хлорида калия, но в условиях процесса горения продуктами его разложения будут только хлористый калий и кислород. Хлорат калия энергично разлагается только при температуре, превышающей его температуру плавления (370° С); добавка катализаторов резко снижает температуру его разложения. Наиболее сильное

каталитическое действие при этом оказывают диоксид марганца MnO_2 и оксид кобальта Co_3O_4 .

Следует заметить, что термический распад хлоратов металлов происходит тем легче, чем больше заряд и меньше радиус катиона металла.

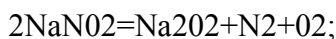
Резкое уменьшение термической устойчивости хлоратов наблюдается по ряду Na , Mg , Al , а также по ряду Ca , Mg , Be . (Эти же соображения применимы и при рассмотрении термической устойчивости нитратов металлов).

Перхлораты калия и натрия при сильном нагревании (500 — 600°C) разлагаются на хлориды соответствующих металлов и кислород.

За исключением перхлората лития ни один из перхлоратов щелочных металлов не имеет определенной температуры плавления. Они либо разлагаются без плавления, либо плавятся, образуя эвтектическую смесь перхлората и продуктов его разложения. Добавление $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ к KClO_4 ускоряет разложение последнего.

По данным, чистый KClO_4 разлагается при температуре, превышающей 655°C , а смесь ($50:50$) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и KClO_4 при температуре, большей 520°C .

Процесс разложения нитратов щелочных или щелочноземельных металлов протекает по стадиям, например:



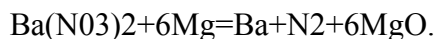
$\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$. Суммируя эти три реакции, получаем



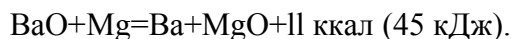
Очевидно, в числе промежуточных продуктов разложения нитратов будут также и оксиды азота - N_2O и более стойкий оксид - NO .

В тех случаях, когда в качестве горючих в составах используются неметаллы: уголь, фосфор или органические горючие, распад нитратов заканчивается образованием оксидов металлов (в данном примере Na_2O); если температура горения невысока, продуктах горения могут содержаться нитриты.

В случае применения в качестве горючих очень энергичных восстановителей — магния или алюминия — может произойти и более глубокий распад нитрата. Так, реакция горения смеси нитрата бария с магнием может быть выражена уравнением



Реакция взаимодействия магния с оксидом бария сопровождается выделением небольшого количества тепла:



При взаимодействии магния с оксидом натрия тепла выделится больше:



Образование натрия при горении смесей ($\text{NaNO}_3 + \text{Mg}$), содержащих более 60% магния, было установлено экспериментально при сжигании этих смесей в калориметрической бомбе.

Температура начала разложения нитратов щелочных металлов увеличивается по ряду Na-K-Cs и равна соответственно 380, 400 и 584° С .

В результате анализа термограмм установлена температура разложения: для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 480-500°, для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 580-600° и для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 555-600° С.

Известно, что окислители-соли в порядке повышения температуры разложения (при одном и том же катионе) располагаются в такой последовательности: перманганаты, хлораты, нитраты, перхлораты, бихроматы, хроматы. Температура разложения натриевых солей ниже, чем у калиевых солей с одним и тем же анионом.

Пероксид бария BaO_2 легко отдает только половину содержащегося в нем кислорода, превращаясь при этом в BaO .

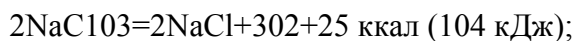
В графах 6 и 7 табл. 2.1 приведены значения теплоты образования окислителей и продуктов их распада.

В графе 8 дана весьма существенная характеристика окислителя: количество тепла, поглощаемое (или выделяемое) при разложении окислителя.

Для создания наиболее калорийных составов выгодно применять окислители, для разложения которых требуется минимальная затрата тепла. Однако такие составы обычно являются наиболее чувствительными к механическим воздействиям. Особенно это относится к хлоратным составам, так как при разложении хлоратов выделяется вполне ощутимое количество тепла.

Тепло, которое выделяется при разложении KClO_3 , достаточно для саморазогрева этой соли до температуры ее плавления, т. е. до 370° С.

Еще несколько более экзотермичными являются процессы разложения хлоратов натрия и бария:



Составы с хлоратом бария вследствие их большой чувствительности к трению и значительных взрывчатых свойств в настоящее время практически не используются.

Окислители, распад которых протекает с выделением тепла, могут обнаружить в известных условиях взрывчатые свойства и без смешения с горючими, а сами по себе - как индивидуальные вещества. Так, например, хлораты калия, натрия или бария, нагретые выше температуры плавления, взрываются от сильного удара.

Перхлорат калия KClO_4 , взятый в отдельности, взрывчатыми свойствами не обладает, так как разложение его протекает с крайне малым выделением тепла, а именно 0,6 ккал/моль (2,5 кДж/моль).

Перхлорат натрия, вероятно, следует признать более опасным, чем перхлорат калия, так как его разложение сопровождается большим выделением тепла.

Из табл. 2.1 видно, что нитраты щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются со значительным поглощением тепла:

это отражается, конечно, на общем тепловом балансе изготовленных с их участием составов. Количество тепла, необходимое для разложения нитратов (считая на 1 г*моль соединения), увеличивается с увеличением радиуса катиона от Li к Cs и от Be к Ba.

Затрата тепла на разложение пероксидов, в данном случае пероксида бария, сравнительно невелика. Но содержание кислорода в BaO₂ мало (см. табл. 2.1), и это сильно снижает его качество как окислителя.

Легкость отдачи кислорода окислителем и количество тепла, необходимое для его распада, тесно взаимосвязаны. Так, хлораты отдают кислород в процессе горения значительно легче (при более низкой температуре), чем нитраты; последние же отдают его легче, чем многие оксиды.

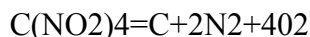
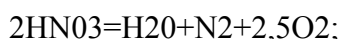
В графе 9 табл. 2.1 указан процент активного кислорода или, иначе говоря, количество граммов кислорода, освобождающегося при разложении 100 г окислителя. Эти данные вычислены на основании приведенных в графе 5 уравнений реакций разложения. Следует отметить, что интерес представляет не общее количество кислорода, содержащееся в окислителе, а то количество его, которое расходуется на окисление горючего.

Как следует из табл. 2.1, количество кислорода, отдаваемого обычно используемыми твердыми окислителями, составляет не более 52% от веса соединения.

Соли лития содержат больший процент активного кислорода:

LiNO₃—58%, LiC₁₀₄—60%.

Для сравнения укажем, что при разложении жидких окислителей: азотной кислоты и тетранитрометана (TNM) по уравнениям:



содержание активного кислорода в HNO₃ получается равным 63%, а для TNM—65%. В перекиси водорода общее содержание кислорода очень велико—94%, но содержание активного кислорода составляет 47%.

Данные графы 10 используются при расчетах процентного содержания компонентов в двойных смесях.

В табл. 2.2 приведены лишь те соединения, окислительные свойства которых могут проявляться только в смесях с высококалорийными металлами (Mg, Al, Zr).

Как видно из таблицы, некоторые из окислителей (CaSO₄, MgCO₃) содержат в себе значительное весовое количество кислорода. Но для большинства из них требуется весьма значительное количество тепла, порядка 60—70 ккал (250—290 кДж) на 1 г-атом освобождающегося при их разложении кислорода (см. графу 8). Если учесть, что при окислении магния 1-атомом кислорода выделяется 144 ккал (602 кДж), то станет ясным, что на разложение окислителей этого типа будет расходоваться 40—50% тепла, выделяющегося при окислении высококалорийных металлов.

Вместе с тем очевидно, что большинство составов, изготовленных с использованием таких «тугих» окислителей, будет мало чувствительно к механическим импульсам, удару и трению.

Свойства окислителей (второго рода), которые могут быть использованы только в смесях с высококалорийными металлами

					Теплота образования, ккал/моль**	Теплота разложения, ккал			
--	--	--	--	--	----------------------------------	--------------------------	--	--	--

Формула	Молекулярный вес	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С*	Уравнение реакции разложения в условиях, создающихся при горении составов	Окисл. Прод.разлож		Из расчёта на уравнении реакции Для выделения 1 г атома кислорода		Процент активного кислорода	Количество окислителя, выделяющее при разложении 1г кислорода	В каких составах используется
					6	7	8				
1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11
Fe ₃ O ₄	232	5,2	(~1500)	Fe ₃ O ₄ =3Fe+2O ₂	266	0	—266	—67	28	3,34	В термитных и термитно-зажигательных
MnO ₂	87	5,0	>530	MnO ₂ =Mn+O ₂	125	0	—125	—63	37	2,72	Там же
BaSO ₄	233	4,5	1580	BaSO ₄ =BaS+2O ₂	340	102	—238	—59	•27	3,64	В опытных осветительных [117]
CaSO ₄	136	3,0	1450	CaSO ₄ =CaS+2O ₂	338	111	—227	—57	47	2,13	Там же

Продолжение табл. 2.2

Формула	Молекулярный вес	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С*	Уравнение реакции разложения в условиях, создающихся при горении составов	Теплота образования, ккал/моль**		Теплота разложения, ккал		Процент активного кислорода	Количество окислителя, выделяющее при разложении 1г кислорода	В каких составах используется
					Окислитель	продукта разложения	Из расчёта на уравнении реакции	Для выделения 1 г атома кислорода			
1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	11
MgCO ₃	84	3,0	(350)	MgCO ₃ =MgO+C+O ₂	267	145	—122	—61	38		
H ₂ O	18	1,0	0	H ₂ O=H ₂ +0,5O ₂	68	0	—68	—68	89	1,12	В опытных смесях [29, 30]
(CH ₂ O) _n	(30) _n	1,4	(-415)	1/2(CH ₂ O) _n =C+H ₂ +0,5O ₂	42	0	—42	—42	53	1,88	
				<i>n</i>							
BaCrO ₄	253	4,5	01000	BaCrO ₄ =BaO+0,5Cr ₂ O ₃ +0,75O ₂	341	BaO—133 0,5Cr ₂ O ₃ —137	—71	—47	9,5	10,5	В дистанционных
PbCrO ₄	323	6,3	(>850)	PbCrO ₄ =Pb+0,5Cr ₂ O ₃ +1,25O ₂	222	0,5Cr ₂ O ₃ —137	—85	—34	12,5	8,0	Там же

* Цифра в скобках обозначает температуру разложения

*• 1 ккал=4,186 кДж.

Многие из этих окислителей имеют положительное свойство - большую плотность.

Промежуточное положение между нитратами и сульфатами по количеству тепла, требующегося для их разложения, занимают хроматы бария и свинца; на выделение из них 1 г-атома кислорода требуется затратить соответственно 47 и 34 ккал (196 и 142 кДж). При их разложении не образуется газообразных или легколетучих продуктов, и вследствие этого их используют в безразовых составах в смеси со сплавами Zr/Ni, а также порошками вольфрама или марганца (см. гл. XIX).

В табл. 2.3 приведены данные о температуре плавления и кипения продуктов распада некоторых окислителей, по этим данным можно составить представление о налитая или

отсутствии газовой фазы и жидких шлаков при горении составов, об интенсивности дымообразования в процессе горения и т. п.

Таблица 2.3

Вещество	KCl	NaCl	SrO	BaO	Fe	Mn	MnO
Температура плавления	768	800	2450	2190	1527	1242	1785
Температура кипения	1415	1465	—	—	2740	1900	—

Оксиды щелочных металлов Na_2O и K_2O плавятся при температуре красного каления, т. е. примерно при 800°C .

§ 3. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ

Весьма гигроскопичны хорошо растворимые в воде соли магния, кальция и натрия, а также многие соли аммония.

Количество воды, поглощаемой солями из воздуха, зависит от влажности и температуры воздуха, от индивидуальных свойств соли и от величины поверхности соприкосновения соли с влажным воздухом.

Если относительная влажность воздуха в помещении больше указанной в справочниках относительной влажности воздуха над насыщенным раствором соли, то соль будет притягивать к себе влагу из воздуха. Происходит так называемое «расплывание» кристаллов соли на воздухе. Если же относительная влажность воздуха в помещении мала, то влажная соль, наоборот, будет подсыхать, а в некоторых случаях будет наблюдаться

и «выветривание» из кристаллогидратов кристаллизационной воды.

Так, нитрат натрия расплывается при относительной влажности воздуха, большей 77%, а при меньшей влажности воздуха подсыхает.

Относительная влажность воздуха над насыщенным раствором соли равна отношению давления водяного пара (в мм рт. ст.) над насыщенным раствором соли (p) к давлению водяного пара над чистой водой (p_0) при одной и той же температуре.

Так, например, относительная влажность над насыщенным раствором нитрата натрия при 20°C составит

$$p \text{ 13,5 100}p$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{13,5}{100} = 0,77 \text{ или } \frac{13,5}{100} = 77$$

$$p_0 \text{ 17,5 } p_0$$

Имеющиеся в литературе данные о «гигроскопических точках» окислителей-солей (т. е. данные об относительной влажности воздуха над насыщенными растворами солей) при 20°C приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 Гигроскопичность и растворимость окислителей-солей

		Растворимость безводной соли в воде в г
		на 100 г раствора при температуре в $^\circ\text{C}$

Соли	100				
	<i>Po</i>				
	при 20°C	0	20	50	100
Хлораты					
KClO ₃	97	3	7	17	36
NaClO ₃	74	45	50	59	67
Перхлораты					
KClO ₄	94	0,7	1,7	5	18
NH ₄ ClO ₄	96	11	18	30	—
NaClO ₄	69—73	—	66	71	75
Нитраты					
Ba(NO ₃) ₂ KNO ₃	99				25
	92,5	4,8 12	8 24	15 46	71
Pb(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂	94 86	27 28	34 42	44 48	56 50
NaNO ₃	77	42	47	—	63
NH ₄ NO ₃	67	54	64	78	91

При отсутствии таких данных о гигроскопичности соли приближенно можно судить по растворимости ее в воде. Гигроскопичность соли, как правило, будет тем больше, чем больше растворимость ее в воде.

Как видно из табл. 2.4, наименее гигроскопичны Ba(NO₃)₂, KClO₄, KClO₃, а затем NH₄ClO₄, Pb(NO₃)₂ и KNO₃.

Соли, для которых «гигроскопическая точка» меньше, чем для нитрата калия, считаются гигроскопичными.

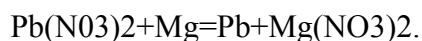
На практике затруднительна работа с солями, гигроскопическая точка которых меньше 75-80%.

Вследствие большой гигроскопичности совершенно не употребляются в пиротехнике такие соли, как Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Sr(ClO₃)₂, Ba(ClO₄)₂.

По той же причине смеси, содержащие нитрат натрия, требуют надежной изоляции их от влаги воздуха.

Нитрат стронция можно использовать, если в нем нет примесей магниевых и кальциевых солей, повышающих его гигроскопичность.

Соли тяжелых металлов в качестве окислителей почти не применяются; причиной этого является относительно малое количество содержащегося в них кислорода и то обстоятельство, что в смесях этих солей с такими металлами, как магний, цинк и т. п., при наличии влажности может протекать обменная реакция, например:



Вообще говоря, для обеспечения достаточной химической стойкости составов при хранении следует употреблять в качестве окислителей только соли тех металлов, которые в ряду напряжений (см. табл. 2.5) стоят выше металлов, применяемых в качестве горючих.

В магниевых составах из растворимых в воде солей в качестве окислителей практически используются только соли калия, бария, стронция и натрия (литиевые соли дороги, а кальциевые соли слишком гигроскопичны).

Таблица 2.5 Стандартные электродные потенциалы при 25° С (ряд напряжений)

Электрод	E^0 , в	Электрод	E^0 , В
Li/Li ⁺	+3,01	Zn/Zn ²⁺	+0,76
K/K ⁺	+2,92	Fe/Fe ²⁺	+0,44
Ba/Ba ²⁺	+2,92	Sn/Sn ²⁺	+0,14
Sr/Sr ²⁺	+2,89	Pb/Pb ²⁺	+0,13
Ca/Ca ²⁺	+2,84	Pt(H ₂)/H ⁺	+0,00
Na/Na ⁺	+2,71	Cu/Cu ²⁺	—0,34
Mg/Mg ²⁺	+2,38	Hg/Hg ²⁺	—0,80
Al/Al ³⁺	+1,66	Ag/Ag ⁺	—0,80
Mn/Mn ²⁺	+1,05		

§ 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

К окислителям предъявляются следующие требования:

1. Максимальное содержание основного вещества (обычно не менее 98—99%).
2. Минимальное содержание влаги (не более 0,1—0,2%).
3. Минимальное содержание примесей гигроскопичных солей и солей тяжелых металлов.
4. Реакция водных растворов солей должна быть нейтральной.
5. Отсутствие горючих примесей и примесей твердых веществ (лесок, стекло и др.), повышающих чувствительность состава к механическим воздействиям.
6. Отсутствие примесей, понижающих химическую стойкость или ухудшающих специальный эффект состава.

Кроме того, порошок окислителя должен иметь необходимую степень измельчения.

Ниже приводятся технические условия барий азотнокислый технический (ГОСТ 1713—53):

1. Чистый Ba(NO₃)₂. менее 99%

2. Влага не более 0,5%
3. Нерастворимый в воде остаток..... не более 0,25%
4. Хлориды в пересчете на BaCl_2 не более 0,1%
5. Реакция водного раствора (на лакмус)..... нейтральная
6. Внешний вид и цвет мелкие кристаллы от белого до слабожелтого

Хлориды многих металлов гигроскопичны, и поэтому их присутствие в качестве примесей в окислителях нежелательно. Их «гигроскопические точки» (в % при 20° С): KCl -86, NaCl -77, NH_4Cl -80.

ГЛАВА III

ГОРЮЧИЕ

§ 1.ВЫБОР И КЛАССИФИКАЦИЯ

При выборе горючего необходимо учитывать все требования, предъявляемые к составу.

Наилучший специальный эффект в зажигательных, осветительных и трассирующих составах достигается при высокой температуре их горения; в этом случае необходимо применять высококалорийные горючие. В твердом пиротехническом топливе также должны использоваться высококалорийные горючие.

Для дымовых составов высокая температуру горения в большинстве случаев нежелательна; часто для их изготовления или выбирают горючее со средней калорийностью или осуществляют неполное сгорание горючего (например, сгорание углерода в CO).

Большое значение при выборе горючего имеют также физико-химические свойства продуктов его окисления, в первую очередь их агрегатное состояние при комнатной температуре и при температуре горения состава. Для осветительных составов важно соблюдать некоторое оптимальное соотношение между количеством газообразных продуктов, которые сильно влияют на размеры пламени (следовательно, и на силу света), и концентрацией в пламени твердых и жидких частиц излучателей. Как избыток, так и недостаток газообразных продуктов вызывают снижение силы света.

В продуктах горения твердого пиротехнического топлива и газогенераторных составов должно содержаться максимальное количество газов и по возможности меньшее количество твердых веществ.

В дымовых составах количество газов, образующихся при горении, должно быть весьма значительным, потому что они выталкивают в атмосферу лапы дымообразующих веществ.

* В данной главе рассматриваются свойства горючих веществ, не выполняющих в составах функции связующих.

Количество газов, образующихся при горении безгазовых составов, как следует из самого их названия, должно быть минимальным.

При выборе горючего для пламенных составов необходимо учитывать интенсивность светового излучения продуктов его окисления, а также и распределение энергии излучения по спектру.

Большую роль при выборе горючего играет легкость его окисления. Например, кремний или графит с большим трудом окисляются даже при применении самых энергичных окислителей (горение в чистом кислороде или в смеси с KClO_3 вследствие чего применение их в качестве горючих крайне ограничено).

Алюминий, взятый в виде мелкодисперсного порошка или пудры, горит достаточно энергично как за счет кислорода окислителя, так при некоторых условиях и за счет кислорода воздуха (здесь имеется в виду горение взвеси алюминиевой пудры в воздухе).

Магний, являясь одним из легкоокисляемых горючих, даже не будучи тонко измельчен может полностью сгорать за счет кислорода воздуха.

Некоторые горючие окисляются чересчур легко, вследствие чего смеси их с окислителями чрезмерно чувствительны к удару и трению или же обладают слишком низкой температурой воспламенения. Так, например, белый фосфор не только нельзя смешивать ни с каким окислителем, но и нельзя хранить на воздухе во избежание самовоспламенения. Применение смесей красного фосфора с окислителями также весьма ограничено: красный фосфор при смешении с хлоратами самовоспламеняется, а смесь его с другими окислителями (например, с нитратами) обладает большой чувствительностью к удару и трению.

Желательно, чтобы для сгорания весовой единицы горючего требовалось как можно меньше кислорода, так как большое содержание в составе окислителя невыгодно: оно ведет к уменьшению количества горючего, а следовательно, и к уменьшению количества выделяемого составом тепла.

Кроме того, при выборе горючего должна быть обеспечена достаточная химическая стойкость состава при хранении. Следует учесть, что некоторые комбинации горючих с окислителями являются недостаточно химически стойкими (подробнее см. гл. X).

Таким образом, применяемые в составах горючие должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) иметь теплоту горения, обеспечивающую наилучший специальный эффект состава;
- 2) достаточно легко окисляться за счет кислорода окислителя или за счет кислорода воздуха;
- 3) давать при сгорании продукты, обеспечивающие получение наилучшего специального эффекта;
- 4) требовать для своего сгорания минимальное количество кислорода;
- 5) быть химически и физически стойкими при температуре от -60 до $+60^\circ \text{C}$, быть по возможности устойчивыми к действию слабых растворов кислот и щелочей;
- 6) быть негигроскопичными (мало гигроскопичными);
- 7) легко измельчаться;
- 8) не оказывать токсического действия на человеческий организм.

Применяемые горючие можно разделить на следующие категории.

Неорганические горючие

1. Высококалорийные металлы: магний, алюминий, их сплавы; значительно реже используются цирконий, его сплавы и титан.
2. Металлы средней калорийности: цинк, железо, марганец, вольфрам, сурьма.
3. Неметаллы: фосфор, углерод (в виде сажи или древесного угля), сера, реже бор.
4. Неорганические соединения:
 - а) гидриды — бороводороды BH_3 и их производные;
 - б) сульфиды — фосфора (P_4S_3), сурьмы (Sb_2S_3) и др.;
 - в) прочие неорганические соединения — карбиды, силициды, фосфиды металлов.

Органические горючие

1. Индивидуальные углеводороды: бензол, толуол, нафталин и др.
2. Смеси углеводородов алифатического и карбоциклического ряда - бензин, керосин, нефть, мазут, парафин и др.
3. Углеводы: крахмал, сахара (молочный, свекловичный), древесные опилки.
4. Органические вещества других классов: стеарин, уротропин, дициандиам, тиомочевина и др.

§ 2. ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫЕ ГОРЮЧИЕ

Наибольшее количество тепла при сгорании (см. табл. 3.1) выделяют следующие 12 простых веществ (элементов):

металлы — литий, бериллий, магний, кальций, алюминий, титан и цирконий;

неметаллы — водород, бор, углерод, кремний и фосфор.

К высококалорийным металлам следует отнести еще Nb, V, а также Sc и Y Эллерн приводит рецепты составов с ниобием и танталом. Для ниобия $Q_2=1,74$, $Q_3=66$.

Таблица 3.1

Теплота образования оксидов по данным работы

Элемент			Оксид		Теплота образования, ккал					
Символ			Формула	Молекулярный вес M	На моль оксида Q_2					Q_3
Li	б,	9	Li_2O	30	143	10,	4 ...	4,	8	48

Be	9 ,	0	BeO	25	142	15,	8	5,	7	71
Mg	24 ,	3	MgO	40	144	5,	9	3,6	72	
Al	27,	0	Al ₂ O ₃	102	400	7,	4	3,	9	80
Ca	40 ,	1	CaO	56	152	3,	8	2,	7	76
Ti	47 ,	9	TiO ₂	80	224	4,	7	2,	8	75
Zr	91 ,	2	ZrO ₂	123	260	2,	9	2,	1	87
H	1,0		H ₂ O	18	68,4	34,2		3,8		23
					(жидк.)					
C	12,0		CO ₂	44	94	7,8		2,1		31
B	10,8		B ₂ O ₃	70	302	14,0		4,3		60
Si	28,1		SiO ₂	60	208	7,4		3,5		69
P			P ₂ O ₅	142	367					52

Характеристикой калорийности элементов служат величины Q₁, Q₂ и Q₃.

Количество тепла Q₁, выделяющееся при сгорании 1 г элемента простого вещества), служит мерилем калорийности горючего при его сгорании за счет кислорода воздуха.

Q₁ выражается отношением $Q/(m \cdot A)$, где *A*—атомный вес, *m*—число атомов элемента, входящее в молекулу оксида.

Количество тепла Q₂, выделяющееся при образовании 1 г оксида, может до некоторой степени служить мерилем калорийности для двойных смесей окислитель — горючее.

На рис. 3.1 показано, как изменяется значение Q₂. для оксидов в зависимости от места, занимаемого элементом в периодической системе Д. И. Менделеева.

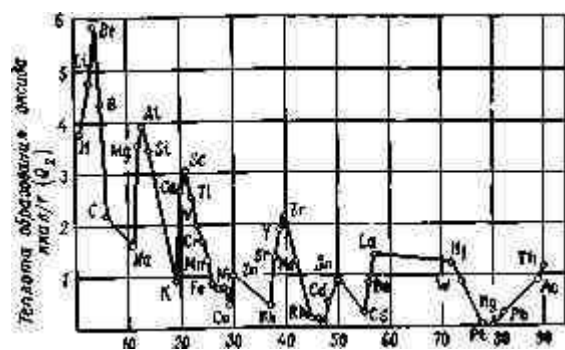
Количество тепла Q₃, получаемое от деления Q а число атомов в молекуле оксида *n*, позволяет судить в известной мере о температуре горения элемента, так как в первом приближении она пропорциональна количеству тепла, которое приходится на 1 г-атом.

Наиболее высокую температуру при горении развивают цирконий, алюминий, магний, кальций и титан.

Значительно - более низкую температуру горения имеют водород, углерод, фосфор и литий.

В настоящее время из этих горючих в широких масштабах применяют только алюминий и магний и в несколько меньших - фосфор и уголь (углерод).

Основным высококалорийным пиротехническим горючим следует считать алюминий - элемент, содержащийся в большом количестве в земной коре (8,8%); мировая добыча его в последние годы составляет 7-8 млн. т. в год.



Порядковый номер элемента

Рис. 3.1. Зависимость теплоты образования оксида

от порядкового номера элемента

Второе место принадлежит магнию, мировое производство которого выражается в сотнях тыс. т. в год. На рост магниевой промышленности большое влияние оказывает все увеличивающаяся потребность в магниевых сплавах, используемых в самолетостроении и в ракетной технике; техническое значение имеют магниевые сплавы с Al, Zn, Mn и Zr; магний используется также при изготовлении титана и циркония.

Бериллий — элемент, мало распространенный в земной коре (0,0006%); добыча его руды (берилла) в капиталистических странах в 50-х годах XX века не превышала несколько тысяч тонн. Большим препятствием для практического его использования является весьма значительная токсичность бериллия, особенно в тонкодисперсном состоянии. Высокая температура кипения бериллия (около 2400° С) обуславливает трудность его испарения при горении. Бериллий относится к трудноокисляемым горючим.

Судя по патентным сообщениям, были попытки использовать порошок бериллия в твердом ракетном топливе.

Цирконий — дорогой и дефицитный материал, содержание его в земной коре невелико (0,02%); составы с цирконием имеют высокую температуру горения и большую скорость горения. Используют цирконий главным образом в безгазовых и г-воспламенительных составах В малогабаритных изделиях. К достоинствам циркония следует отнести малое количество расходуемого на его сгорание кислорода и большую стойкость к коррозии. Тонкоизмельченный цирконий имеет черный цвет и по виду похож на уголь, он горит на воздухе, а также в атмосфере N₂ или CO₂. Взвесь порошка Zr в воздухе, содержащая 45-300 мг/л, легко взрывается. Порошок циркония почти всегда содержит значительное количество гидрата ZrH₂.

Титан при температуре 400-600° С может реагировать не только с кислородом, но и с азотом воздуха. Содержание титана в земной коре значительно (0,6%). Мировое производство титана в 1968 г. составляло около 50 тыс. т. Пока еще титан дорог, но перспективы развития титановой промышленности велики.

Кальций не дорог и не дефицитен. Содержание его в земной коре велико (3,6%), но производство его пока меньше, чем магния.

Использование в качестве горючего порошкообразного кальция связано с серьезными затруднениями, так как он при комнатной температуре энергично реагирует с влагой и кислородом воздуха. Проблематично применение кальция и в виде сплавов с другими металлами.

Содержание лития в земной коре мало (0,006%). Применение в пиротехнике сплавов, заключающих в себе значительный процент лития, трудно осуществимо, так как литий чрезвычайно энергично реагирует с влагой и кислородом воздуха.

Водород применяется только в связанном состоянии в виде органических соединений.

Возможность применения в пиротехнике гидридов щелочных или щелочноземельных металлов является проблематичной по причине малой химической стойкости этих соединений; к недостаткам гидридов следует отнести также и их малую плотность.

Содержание бора в земной коре невелико (0,001%), но мировое производство боратов и борной кислоты составляет сотни тысяч тонн в год.

Использование бороводородных топлив, являющихся более калорийными, чем обычные углеводороды, в ракетной технике одно время широко рекламировалось в США. Однако позже появилось сообщение, что производство их прекращено вследствие их высокой токсичности, трудности транспортировки, а также из-за их высокой стоимости.

Использование элементарного бора в пиротехнических составах связано с известными затруднениями: высокой температурой плавления (2050°C) и кипения (2550°C) бора, а также низкой температурой размягчения (около 450°C) оксида бора B_2O_3 . Последнее обстоятельство в известной степени препятствует получению высоких температур при горении бора, так как тепло, выделяющееся при этом, в значительной мере затрачивается на плавление, а затем и на испарение оксида бора.

Скорость окисления бора в большой степени зависит от возможности быстрого удаления покрывающей его частицы оксидной пленки B_2O_3 .

Тонкоизмельченный (1 мкм) аморфный бор весьма реакционноспособен. По данным зарубежной печати он используется в безгазовых и специальных воспламенительных составах в малогабаритных изделиях.

Значительному применению в пиротехнике элементарного кремния препятствует его трудная воспламеняемость; возможно использование его в виде сплавов с магнием, алюминием или цирконием. По данным, тонкодисперсный порошок кремния может быть использован в безгазовых составах.

Наряду с калорийностью горючего, отнесенной к единице веса (см. табл. 3.1), в пиротехнике во многих случаях большое значение имеет количество тепла, выделяющееся при сгорании единицы объема горючего (Q_4 ккал/см³). Такие данные приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Количество тепла в ккал, выделяющееся при сгорании 1 см³ некоторых горючих (Q_4)

Символ	Q_4	Символ	Q_4	Символ	Q_4	Символ	Q_4
Be	29	Zr	18	Nb	21	Ta	23
Al	20	B	33	Mo	19	Zn	9
Mg	10	Si	18	Fe	14	W	21
Ca	6	P белый	11	Mn	12	Ni	9
Ti	20			Ce	11		

Примечание. 1 ккал=4,186 кДж.

По объемной калорийности первое место занимает бор (при расчете использована плотность 2,3 г/см³), а тяжелые металлы Zr, Nb, Mo, Ta и W имеют объемную калорийность, сравнимую с алюминием и значительно большую, чем у магния.

Объемная калорийность смесей горючее — окислитель, конечно, гораздо меньше, чем объемная калорийность горючих в отдельности. Из всех стехиометрических смесей наибольшую калорийность имеет смесь Be—LiC104 (см. приложение 3).

В табл. 3.3 приведены физико-химические свойства горючих и их оксидов.

Физико-химические свойства горючих и их оксидов

Свойства	Горючее				Оксид	
	Плотность, г/см ³	Высшая теплота сгорания, ккал/г порошка	Температура, °C		Объемная калорийность, ккал/л	Температура, °C
			плавления	зажигания		
Металлы						
Li	0,5	190	181	1370	0,87	Li ₂ O (3800)
Be	1,8	>800	1284	(2400)	0,56	BeO (4120)
Mg	1,7	550	650	1105	1,52	MgO (~2000)
Al	2,7	>800	660	~2500	1,12	Al ₂ O ₃ 2000
Ca	1,5	~800	850	1020	2,30	CaO (3500)
Ti	4,5	300—600	1660	(3250)	1,50	TiO ₂ 1920
Zr	6,5	190—200	1858	(4750)	2,85	ZrO ₂ 2700
Неметаллы						
H ₂	0,07 (жидкость)	—	—253	~253	0,12	H ₂ O 0
C (графит)	2,2	>3000	>3000	—	0,38	CO ₂ -76
В кристаллическом	2,3	>900	2050	(2350)	0,45	B ₂ O ₃ ~450
Si	2,3	>800	1430	2000	0,86	SiO ₂ 1713
P (красный)	2,2	250	590	Стуживается	0,76	P ₂ O ₅ 580
Примечание: Указаны в скобках температуры кипения оксидов 3000°С и выше — неизвестны.						

Температура воспламенения порошков металлов в очень большой степени зависит от размеров и формы частиц, а также качества покрывающей эти частицы оксидной пленки. Чем выше дисперсность порошка металла, тем ниже температура воспламенения.

Так, температура воспламенения порошка титана может варьировать в пределах 300–600°С, а некоторые образчики мелкодисперсного порошка циркония могут воспламеняться при комнатной температуре.

Увлажненный порошок циркония горит интенсивнее, чем сухой (система 2H₂O+Zr способна к горению и взрыву), а тушение горящего циркония допустимо только засыпкой порошкообразными CaF₂ или CaO, так как H₂O, CCl₂, CO₂ и даже CaCO₃ энергично реагируют с цирконием.

Известно, что при работе с тонкодисперсным порошком циркония (2-5 мкм) имели место несчастные случаи.

Отмечено, что температура воспламенения тонкодисперсного порошка циркония около 85° С. Он перевозится и, поскольку возможно, обрабатывается под водой.

Грубые фракции Zr-порошков имеют температуру воспламенения порядка 180—200° С.

Zr-порошок с размером частиц 10 мкм и более расценивается как малоопасный в обращении.

Наибольшего количества кислорода для окисления требуют водород и затем углерод при сгорании в CO₂ (см. табл. 3.3). Отсюда следует, что составы, горючими в которых являются органические вещества, должны содержать в себе много окислителя и соответственно мало горючего.

Одним из основных факторов, определяющих химическую устойчивость металлов, является их стандартный электродный потенциал. Эти данные указаны в табл. 2.4.

Возможность окисления металлов газообразным кислородом при наличии трудноиспаряющегося оксида определяется качеством покрывающей металл оксидной пленки.

Согласно общеизвестному правилу Пиллинга и Бэдворса, если объем образующегося оксида меньше объема замещаемого им металла, то пленка оксида имеет рыхлую, ячеистую структуру и не может надежно защитить металл от дальнейшего окисления.

Если же отношение объема оксида к объему металла больше единицы, то образующаяся пленка имеет компактную, сплошную структуру, надежно изолирует металл от воздействия газообразного кислорода и, следовательно, препятствует дальнейшему окислению металла.

Коэффициент a Пиллинга и Бэдворса (см. табл. 3.4) вычисляется по формуле

$$MokDme$$

$$DokAmen^n = a$$

где Mok и Dok —молекулярный вес и плотность оксида;

Ame и Dme — атомный вес и плотность металла;

n — число атомов металла в формуле оксида.

Таблица 3.4 Отношение объема оксида к объему металла (a)

Na	0,55	Al	1,45	Si	1,70
K	0,45	Pb	1,31	Ti	1,73
Li	0,58	Cd	1,32	Fe	2,06
Sr	0,69	Sn	1,33	Mn	2,07
Ba	0,78	Zr	1,45	Co	2,10
Ca	0,64	Zn	1,59	Cr	3,92
Mg	0,81	Ni	1,68	Si	2,04

Как видно из табл. 3.4, для легких металлов: щелочных, щелочноземельных и магния $a < 1$, для тяжелых металлов и алюминия $a > 1$.

Значение a определяет поведение металлов при высокотемпературной коррозии: если $a < 1$, то металл легко и быстро корродирует.

Именно малое значение a для магния является одной из причин, определяющих большую скорость горения магниевых составов.

Вместе с тем известно, что при очень больших значениях a оксидный слой получает значительные внутренние напряжения, растрескивается и теряет защитные свойства, поэтому наибольшими защитными свойствами обладают оксидные пленки, для которых a не очень значительно превышает 1.

Наиболее важны для пиротехников свойства двух металлов: магния и алюминия.

Магний. Теплота плавления и кипения его равны соответственно 2,1 и 30,5 ккал (8,8 и 128 кДж) г-атом (температуру плавления и кипения см. в табл. 3.3). Атомная теплоемкость для твердого и жидкого магния меняется с изменением температуры в пределах от 5,9 до 8,1 кал/г-атом (от 24 до 34 Дж/г-атом). Теплопроводность при 20° С 0,37 кал/(см-с-град) 1,55 Дж/(смХ Хс-гоал). Давление насыщенного пара в мм ДТ- сг- 1 ппи

662°С, 20 при 750° С, 100 при 909° С (соответственно 130, 2600 и 13000Н/М2).

Химически магний весьма активен, но примерно до 350° С от окисления его в известной мере защищает оксидная пленка. При нагревании до более высокой температуры окисление магния ускоряется. Магний в виде крупных кусков и пластинок воспламеняется на воздухе при 600—650° С, порошкообразный — при температуре около 550С. При сгорании на воздухе магний образует оксид магния MgO и частично нитрид Mg₃N₂.

Известно, что добавление к воздуху 1 % по объему SiF₄ или BF₃ достаточно, чтобы потушить пламя горящего магния.

Оксид магния (MgO) — легкий белый порошок (плотность 3,6 г/см³); сильно прокаленный оксид магния теряет способность соединяться с водой и растворяться в кислотах.

Летучесть MgO заметна при температуре около 2000° С; температура его плавления — около 2800° С. Большинство приводимых в литературе значений для температуры кипения MgO лежит в пределах 3000—3600° С. Следует полагать, что температура кипения MgO во всяком случае не ниже, чем 3100° С.. Скрытая теплота сублимации MgO оценивается величиной 150ккал/моль (627 кДж/моль).

Нитрид магния Mg₃N₂ — твердое вещество серо-зеленого цвета, легко разлагаемое водой: соединение магния с азотом сопровождается значительно меньшим выделением тепла, чем соединение его с кислородом.

Алюминий. Теплота плавления и кипения его равны соответственно 2,5 и 69,6 ккал/г-атом (10,5 и 293 кДж/г-атом). Атомная теплоемкость изменяется с изменением температуры от 0 до 1000° в пределах от 6,0 до 7,4 кал/(г-атом-град) или от 25,1 до 30,9 Дж/(г-атом-град). Давление пара в мм рт. ст. (в скобках Н/м²): 2-Ю-5 (0,003) при 660° С; 1 (130) при 1284° С; 20 (2600) при 1555° С и 100 (13000) при 1749° С. Теплопроводность при 20° С—0,52 кал/(см-с-град), или 2,17 Дж/(см-с-град).

Алюминий химически активен, но в обычных условиях (в том числе и в порошкообразном состоянии) окислению его препятствует тонкая, но прочная оксидная пленка. При накаливании порошкообразный алюминий энергично сгорает на воздухе. При

температуре красного каления он активно соединяется с серой, образуя Al_2S_3 . При 800°C алюминий соединяется с азотом, образуя нитрид AlN - белые кристаллы с температурой плавления 2200°C (при давлении азота $0,4\text{ МН/м}^2$).

В своих соединениях алюминий трехвалентен, но при высоких температурах существуют соединения и одновалентного алюминия.

Оксид алюминия - белый порошок, имеющий плотность: корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) $3,96$, глинозем ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) $3,42\text{ г/см}^3$. Зависимость молярной теплоемкости в интервале $100\text{--}1400^\circ\text{C}$ от температуры для Al_2O_3 выражается формулой: $C_p = 23,9 + 0,0067\,t$.

Температура плавления Al_2O_3 2050°C . При высокой температуре (выше 2000°C) Al_2O_3 в значительной степени диссоциирует с отщеплением кислорода, образуя низшие окислы — AlO , и в восстановительной атмосфере Al_2O , так что указываемая в справочниках температура кипения Al_2O_3 является весьма условной.

Сплавы металлов. Из них следует особо указать на магниевоалюминиевые сплавы на рис. 3. 2.

Интерметаллическое соединение Mg_4Al_3 (54 вес. % магния) имеет теплоту образования $+49\text{ ккал/моль}$ (205 кДж/моль); плотность его $2,15$, температура плавления 463°C . Этот сплав выгодно отличается от соответствующих смесей магния с алюминием меньшей способностью к коррозии.

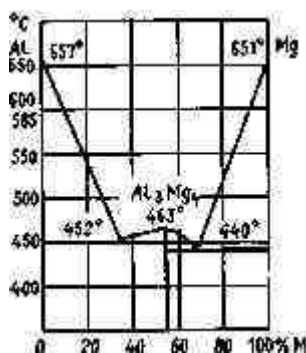


Рис. 3.2. Диаграмма состояния сплавов магний — алюминий обладает большой хрупкостью, что дает возможность легко осуществить процесс его измельчения.

В США для снаряжения фотобомб используется сплав $\text{Mg—Al } 70/30$,

Сплавы магния с алюминием, содержащие 85—90 % магния, получили название «электрон».

§ 3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОРОШКАМ МЕТАЛЛОВ

1. Максимальное содержание активного (неокисленного) металла (для разных сортов порошков Mg и Al от 90 до 98%).
2. Содержание примесей железа и кремния не более десятых долей процента.
3. Содержание примесей тяжелых металлов (меди, свинца) только следы.
4. Содержание жиров не более десятых долей процента; иногда совершенно не допускается.
5. Содержание влаги не более десятых долей процента.

6. Порошок нормируется по степени измельчения. При наличии в порошке металла примесей меди, свинца и железа (в особенности двух первых) в увлажненном составе может образоваться гальваническая пара, что, несомненно, ускорит процесс разложения состава при хранении.

Большое содержание жиров замедляет процесс горения и способствует увеличению искрения.

Состав одного из сортов алюминиевого порошка по ТУ (в%):

активного металла >96

меди и свинца следы

оксида алюминия <3

жиров < 0,5

железа <0,8

влаги < 0,2

кремния <0,6

Состав одного из сортов магниевого порошка по ТУ (в %):

активного металла >98

оксида магния < 1

железа <0,35

кремния < 0,15

влаги <0,2

меди не допускается

хлоридов металлов ... следы

жиров не допускается

Кроме того, нормируется и измельчение.

§ 4. ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Изготовление порошков металлов производится следующими способами:

- 1) механическим измельчением;
- 2) распылением жидких металлов;
- 3) восстановлением оксидов;
- 4) электролизом.

Механическое измельчение осуществляется в шаровых или молотковых мельницах. Этот способ наиболее удобен при измельчении хрупких металлов или сплавов.

Распыление расплава металла (способ очень экономичный) используется в случае сравнительно легкоплавких металлов, в том числе алюминия и цинка. Существует несколько вариантов:

- 1) распыление сжатым воздухом или газом,
- 2) центро--бежный распыл,
- 3) грануляция посредством литья металла в воду.

Способом термического восстановления оксидов получают, например, порошки титана и ниобия.

Электролизом расплавленных сред изготавливают порошки тугоплавких металлов, циркония и др. Форма частиц порошков зависит от способа их получения.

При распылении расплавов металлов частицы порошка имеют каплеобразную или сферическую форму.

При восстановлении оксидов металлов порошки получают пористыми, рыхлыми. У порошков, полученных электролитическим путем,—форма разветвленная (дендриты). Размер частиц порошков зависит от способа их получения и варьирует в очень широких пределах — от 500 мкм (грубые), 50—20 мкм (тонкие) и до 5—2 мкм (сверхтонкие). Разумеется, чем порошок мельче, тем больше его реакционная способность и меньше объемный вес (г/см³) при свободной насыпке (или утряске).

Магний весьма химически реакционно способен, и поэтому его порошок чаще всего получают механическим измельчением. Для приготовления порошка чушки магния превращают на специальных фрезерных станках в мелкую стружку. Дальнейшее измельчение ведется в атмосфере инертного газа в шаровых мельницах. Производство магниевого порошка опасно вследствие его большой химической активности. Имеется и другой способ получения магниевого порошка путем охлаждения паров магния в конденсаторе.

Алюминиевый порошок изготавливают путем распыла расплавленного металла сжатым воздухом или центробежного распыла. Алюминиевая пудра получается измельчением алюминиевого порошка (или листочков фольги) в шаровых или молотковых мельницах. При этом значительно увеличивается поверхность алюминия, что может вызвать его окисление. Во избежание этого к порошку перед измельчением добавляют около 1 % жирующих добавок (стеарина и парафина), которые лотом, после измельчения, удаляют экстракцией или нагревом в вакууме.

§ 5. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ СРЕДНЕЙ КАЛОРИЙНОСТИ

В составах, не выделяющих большого количества тепла, в качестве горючих могут быть использованы: марганец, вольфрам, молибден, хром, сурьма, а в дымовых составах - цинк, железо и другие простые вещества, а также некоторые неорганические соединения.

Теплота образования оксидов сравнительно малокалорийных элементов (считая по характеристикам Q1 и Q2) приведена в табл. 3.5.

В качестве горючих в пиротехнике могут использоваться не только простые вещества (элементы) или сплавы металлов, но и неорганические соединения.

Очевидно, теплота горения соединения будет тем больше, чем меньше теплота его образования из элементов. Таким образом, в качестве горючих в пиротехнике могут быть использованы только соединения, имеющие небольшую теплоту образования.

При рассмотрении таких соединений (оценивая их с точки зрения пиротехника) следует обратить внимание на бориды, кар-

* Часто встречающийся в зарубежной литературе термин «атомизированный» порошок означает тонкодисперсный порошок металла, получающийся при пульверизации жидкого металла в токе воздуха или инертного газа.

Таблица 3.5

Теплота образования оксидов

Символ	Атомный вес, А	Оксид		Теплота образования, ккал		
		Формула	Молекулярный вес, М	Q	Q1	Q2
Na	23,0	Na ₂ O	62	99	2,2	1,6
K	39,1	K ₂ O	94	85	1,1	0,9
Cr	52,0	Cr ₂ O ₃	152	273	2,6	1,8
Mn	54,9	MnO	71	93	1,7	1,3
Fe	55,8	Fe ₂ O ₃	160	195	1,7	1,2
Co	58,9	CoO	75	57	1,0	0,8
Ni	58,7	NiO	75	58	1,0	0,8
Zn	65,4	ZnO	81	83	1,3	1,0
Mo	95,5	MoO ₃	144	180	1,9	1,3
W	183,8	WO ₃	232	201	1,1	0,9
Sb	121,8	Sb ₂ O ₅	324	230	0,9	0,7
S	32,1	SO ₂	64	71	2,2	1,1
c	12,0	CO	28	26	2,2	0,9

биды, силициды, фосфиды и сульфиды, а также гидриды некоторых элементов.

Многие из этих соединений еще не опробованы, другие не подходят по свойствам, являясь либо слишком легко (многие фосфиды), либо слишком трудно (силициды некоторых металлов) окисляемым.

Борогидриды и их органические производные - карбоборогидриды - представляют интерес вследствие их повышенной калорийности по сравнению с углеводородами.

Пентаборан-9 (B₅H₉) представляет интерес как долгохраняемое жидкое горючее, а декаборан (B₁₀H₁₄) как добавка к твердым ракетным топливам.

Декаборан имеет температуру плавления 98,8° С, температуру кипения 219° С, теплоту образования (твердый) 6,9 ккал/моль (28,8 кДж/моль); он термостабилен при 150° С, не реагирует с воздухом при 25° С, медленно гидролизуетс водой. Плотность ВцНк при 20° С 0,94 г/см³, температура самовоспламенения 147°. Все бораны имеют отвратительный запах и все они токсичны.

Водород в боранах может быть (частично или полностью) заменен алькильными группами. У некоторых из этих производных - карборанов - теплотворная способность по сравнению с $B_{10}H_{14}$ почти не меняется, что существенно для использования их в качестве топлива.

Из сульфидов на практике часто используется сульфид сурьмы (антимоний) - Sb_2S_3 . Его молекулярный вес 340, плотность 4,5 г/см³, температура плавления 548°, цвет - черный, при сгорании его в Sb_2O_3 и SO_2 выделяется 1,1 ккал/г (4,6 кДж/г); одним граммом кислорода можно окислить 2,36 г Sb_2S_3 .

§ 6. ОРГАНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ

Жидкие углеводороды — бензин, керосин, мазут, нефть и другие нефтепродукты, применяются в зажигательных смесях, сгорающих за счет кислорода воздуха. В табл. 3.6 дается характеристика некоторых их свойств.

Таблица 3.6 Свойства нефтепродуктов

Нефтепродукт	Плотность, г/см ³	Температура, в С	
		кипения	вспышки
Петролейный эфир	0,64—0,67	50—60	—58
Бензин	0,67—0,76	60—120	
Лигроин		120-160	От +5 до +15
Керосин	0,78—0,87	150—300	От -28 до -4.5
Пиронафт		270	100
Веретенное масло	0,88—0,89		160
Машинное и цилиндрическое масла	0,90—0,92		180—220
Мазут	0,91	300	100—140
Нефть	0,78—0,92		30—90
Бензол	0,88	80	От —12 до +10

Количество тепла при сгорании 1 г составляет для бензина 11,2 ккал (46,8 кДж), для нефти 10,8 ккал (45,1 кДж) и для бензола 10,0 ккал (41,8 кДж). Бензин и керосин замерзают при температуре ниже —80° С, бензол при +6° С. Содержание водорода в бензине 14—15%, в бензоле 7,7 .вес. %.

Скипидар получается из смолы хвойных деревьев; главной составной частью его является пинен ($C_{10}H_{16}$). Скипидар отличается от предельных углеводородов большей легкостью окисления; он легко воспламеняется при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой.

В тех случаях, когда высокая температура горения резко ухудшает специальный эффект, в качестве горючих используют углеводы. Количество окислителя, добавляемого к ним, должно обеспечить сгорание содержащегося в них углерода только в CO .

Ниже указываются свойства некоторых углеводов.

Крахмал ($C_6H_{10}O_5$)_n. Теплота образования 1,55 ккал (6,5 кДж) на 1 г, плотность 1,6; в холодной воде почти не растворяется, с горячей растворяется значительно лучше; в кислой среде крахмал гидролизует до виноградного сахара.

Молочный сахар $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot nH_2O$. Плотность 1,5; вода удаляется только при 125° С, плавится при температуре около 200° С с разложением. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 17 г сахара, а при нагревании — значительно больше; в этиловом спирте очень труднорастворим. Теплота образования 651 ккал (2723 кДж) на 1 г-моль.

Свекловичный (тростниковый) сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$. Плотность 1,6; плавится при температуре около 160°С с небольшим разложением. При комнатной температуре в 100 г воды растворяется 190 г сахара. В этиловом спирте труднорастворим.

Древесина (древесные опилки) в большей своей части состоит из клетчатки ($C_6H_{10}O_5$)_n; содержание ее может доходить до 2/3 от веса сухой древесины. Теплота образования клетчатки (целлюлозы) 1,55 ккал (6,5 кДж) на 1 г; воздушно-сухая древесина дает при горении около 3—3,5 ккал/г (12,5—14,6 кДж/г); целлюлоза 4,2 ккал/г (17,6 кДж/г).

Из других используемых в пиротехнике органических горючих следует отметить стеарин, нафталин, парафин, уротропин, дициандиамид и тиомочевину.

Стеарин или стеариновая кислота $C_{17}H_{35} \cdot COOH$. Температура плавления $C_{18}H_{36}O_2$ 71° С, температура кипения 359—383° С (при атмосферном давлении), плотность 0,94. Стеариновая кислота принадлежит к числу поверхностно-активных веществ и поэтому особенно прочно адсорбируется на поверхности компонентов состава. Теплота образования ее из элементов равна 224 ккал/моль (921 кДж/моль) [5].

Стеарин используется при изготовлении отвержденных горючих и как пластификатор (одновременно и горючее) в осветительных и ракетных составах. Технический стеарин представляет собой смесь стеариновой и пальмитиновой кислот. Температура плавления пальмитиновой кислоты $C_{16}H_{32}O_2$ 62° С, температура кипения 268° С.

Нафталин $C_{10}H_8$. Температура плавления 80° С, температура кипения 218° С, плотность (при 20° С) 1,16. Теплоемкость жидкого нафталина при 87° С равна 0,40 кал/(г-град) [(1,68 Дж/(г-град))]; скрытая теплота плавления 34,6 кал/г (145 Дж/г), скрытая теплота испарения 75,5 кал/г (316 Дж/г). Теплота образования нафталина из элементов —16 ккал/моль (—67 кДж/моль). В пламенных составах нафталин используется как горючее; в составах белых дымов, имеющих низкую (<500°С) температуру горения, он частично сублимирует, выполняя функции дополнительного дымообразователя.

Парафин — смесь насыщенных углеводородов. При стехиометрических расчетах используется условная формула $C_{26}H_{54}$. Белая или немного желтоватая масса без вкуса и запаха. Получается при переработке некоторых сортов нефти, бурого угля, или торфа. Температура плавления 44—58° С, плотность 0,88—0,91 г/см³. Химически менее реактивен, чем нафталин или стеарин. Теплота сгорания парафина 11,2 ккал/г (45,8 кДж/г) [5].

Уротропин — гексаметиленetetрамин, $C_6H_{12}N_4$. Получается при конденсации формальдегида с аммиаком. Содержит много азота и потому дает при горении бесцветное, почти не коптящее пламя, что особенно ценится при его использовании в составах сигнальных огней.

Уротропин является главной составной частью брикетов «твердого спирта». При комнатной температуре 167 г уротропина растворяется в 100 г воды; он малорастворим в этиловом спирте, еще хуже — в бензоле. Разлагается под действием кислот. Термически стоек — в вакууме возгоняется при 230—270° С почти без разложения. Уротропин

является эндотермическим соединением, т. е. имеет еще более отрицательную, чем нафталин (см. выше), теплоту образования из элементов, а именно—30 ккал/ моль (—126 кДж/моль). Широко используется в медицине; служит сырьем для изготовления мощного ВВ—гексогена.

Дициандиамид - ДЦДА, $C_2N_4H_4$, $NH_2C(=NH)NH-CN$. Используется как горючее и одновременно как пламягаситель в дымовых составах. Получается димеризацией цианамидов в присутствии Mn . Температура плавления $209^\circ C$, плотность 1,40 г/см³. Труднорастворим в холодной воде (2,2 г в 100 г H_2O), негигроскопичен. Хорошо растворим в ацетоне, горячей воде и горячем спирте, нерастворим в бензоле. При нагревании его при температуре выше $180^\circ C$ отщепляет аммиак, образуя меламин C_3M_3 (MN_2)₃. Теплота образования ДЦДА из элементов слабоотрицательная, а именно - 4,5 ккал/моль (-18,8 кДж/ моль).

Во время второй мировой войны ДЦДА добавлялся как пламягаситель в артиллерийские пороховые заряды. В промышленности ДЦДА используется для получения аминолластов.

Тиомочевина - $CS(NH_2)_2$, белый порошок, температура плавления (при быстром нагревании) $180-182^\circ$. плотность 1,40; при 25° в 100 г воды растворяется 14,2 г, в 100 г этилового спирта - 4 г тиомочевины. Кислотами разлагается; выделяя MN_3 , NaS и CO_2 .

Теплота образования из элементов 21,1 ккал/моль (88,2 кДж/ моль). Тиомочевина содержит мало углерода и много азота, дает при горении слабоокрашенное пламя. Теплота сгорания ее по сравнению с углеводородами (например, парафином) невелика, всего 3,4 ккал/г (14,2 кДж/г). Вместе с тем, наличие в молекуле атома неокисленной серы сообщает тиомочевине большую реакционную способность. Используется она в некоторых дымовых и воспламенительных составах. Следует учитывать, что тиомочевина в присутствии окислителей может заметно разлагаться уже при $80-100^\circ C$.

ГЛАВА IV

СВЯЗУЮЩИЕ - ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

§ 1. РОЛЬ СВЯЗУЮЩИХ. ИСПЫТАНИЕ ПРОЧНОСТИ ЗВЕЗДОК

Достигнуть высокой прочности составов только применением высоких давлений при прессовании не всегда представляется возможным и целесообразным. В целях увеличения прочности изделий в составы вводят связующие вещества (иногда называемые цементаторами). В качестве связующих используют искусственные и естественные смолы, каучук и другие органические вещества.

В некоторых случаях введение связующих имеет целью придать необходимую прочность зерненным составам; при этом должна быть обеспечена необходимая прочность зерен (гранул) при перевозке, хранении и действии изделия.

Одним из методов испытания прочности изделий является определение усилия, необходимого для разрушения опытного цилиндрика (звездки) из пиротехнического состава. Делается это на специальных испытательных машинах, например ИМ-4Р

Машина ИМ-4Р имеет механический привод и рычажно-маятниковый силоизмерительный механизм; она имеет самопишущие диаграммные приборы, на которых автоматически вычерчиваются в крупном масштабе кривые нагрузка — деформация

Испытуемый образец состава (обычно шашку диаметром 20 мм и высотой 30 мм) помещают между двумя небольшими стальными пластинами, и медленно, с постоянной скоростью сближая эти пластины, находят усилие, необходимое для разрушения шашки.

С помощью испытательных машин точно определяется усилие разрушения шашки, обеспечиваются постоянные условия испытания и прежде всего постоянная скорость нарастания нагрузки.

1 Связующие одновременно являются горючими: введение их замедляет процесс горения и увеличивает химическую стойкость составов замедляет

Предел прочности испытуемого образца σ вычисляется по формуле

R_{max}

$\sigma = \frac{R_{max}}{S}$

S

R_{max} — усилие, необходимое для полного разрушения образца;

S — площадь поперечного сечения образца в см².

§ 2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЧНОСТЬ

Прочность спрессованного изделия зависит:

- 1) от свойств основной смеси окислитель — горючее;
- 2) от свойств связующего и количества его в составе;
- 3) от степени измельчения компонентов;
- 4) от способа введения связующего в состав: в сухом виде, в виде раствора (лака), концентрации раствора и т. п.;
- 5) от удельного давления прессования и времени выдержки под давлением;
- 6) от высоты одновременно уплотняемой порции состава и соотношения между высотой и диаметром.

Составы из компонентов, обладающих большей твердостью, плохо прессуются, и часто изделия из них обладают малой прочностью.

Прочность изделия повышается с увеличением давления прессования (табл. 4.1), но обычно не превышает 20—25% от удельного давления прессования.

Зависимость прочности изделия от давления прессования (испытывались высоты шашки диаметром 20 мм и такой же высоты)

Таблица 4.1

Состав. %	Давление прессования, кгс/см ² (МН/м ²)	Предел прочности при сжатии	
		кгс/см ² (МН/м ²)	в % от давления прессования
Ba(NO ₃) ₂ 80 Al (пудра) 20	1000 (98)	80 (7,8)	8,0
	2000 (196)	176 (17,2)	8,8
	3000 (294)	288 (28,2)	9,6
Ba(NO ₃) ₂ 55 Al (пудра) 45	1000 (98)	216 (21,1)	21,6
	2000 (196)	384 (37,6)	19,2
	3000 (294)	633 (62,1)	21,1

Высота одновременно уплотняемой порции состава не должна при одностороннем прессовании превышать диаметра изделия более чем в 1,5 раза. В противном случае нижняя часть состава остается недостаточно уплотненной. При двустороннем прессовании это соотношение может быть увеличено.

Давление p_h внутри состава, на расстояния h от пуансона можно вычислять по формуле

$$p_h = p_e - Ah$$

где p — давление у пуансона;

e — основание натуральных логарифмов;

A — константа пропорциональности; она приблизительно обратно пропорциональна диаметру изделия (определяется путем эксперимента).

Иногда достаточную прочность изделия удается получить и без добавления связующих. Плотность и прочность составов, содержащих связующие, при снижении давления прессования уменьшаются в значительно меньшей мере по сравнению с составами, не содержащими связующих.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ СВЯЗУЮЩИХ ИХ СВОЙСТВА

Чаще других используют связующие:

- 1) искусственные смолы — идитол, бакелит, эпоксидные смолы и др.;
- 2) смолы естественного происхождения и продукты их переработки: канифоль, резинаты;
- 3) высыхающие масла — олифу;
- 4) клей — декстрин.

Кроме того, возможно применение различных асфальтов и битумов. В некоторых случаях применяют растворы нитроцеллюлозы и каучука в соответствующих растворителях. Для нитроцеллюлозы растворителем может служить спирто-эфирная смесь, ацетон, для каучука бензол, бензин и др.

В твердом пиротехническом топливе в качестве связующих используются олигураны, тиоколы, каучуки.

Характерными свойствами смол являются:

- 1) нерастворимость в воде;
- 2) растворимость в органических растворителях;
- 3) способность к образованию пленки при высыхании раствора смолы;
- 4) полная сопротивляемость гниению (отличие от клеящих веществ животного происхождения).

Идитол — это «новолачная» смола, получаемая конденсацией избытка фенола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора (например, HCl).

Реакция в начальной стадии протекает следующим образом:



Продукт первичной конденсации, полимеризуясь, переходит при нагревании в смолу.

При расчетах для идитола употребляют условную формулу $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Теплота образования идитола (вычисленная на основании теплоты горения технического образца) составляет 0,74 ккал/г (3,10 кДж/г), плотность — 1,25—1,30. Идитол хорошо растворяется в этиловом спирте.

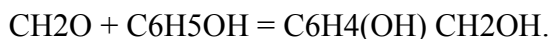
Новолачные смолы хорошо растворимы в алкоголях, не растворимы в углеводородах и минеральных маслах. Они стойки по отношению к воде, кислотам, аммиаку и слабым растворам щелочей. Крепкий раствор щелочи разлагает их.

Технические образцы идитола всегда содержат свободный фенол, чем объясняется их красноватая окраска.

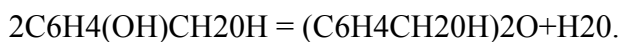
Для идитола нормируется температура его размягчения (для разных сортов не ниже 90—97° С), содержание в нем фенола (от 0,1 до 3,0%) и проводится испытание на отсутствие в нем канифоли.

Бакелит — смола, получаемая конденсацией фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочного катализатора аммиака).

Реакция вначале протекает так:



Далее, при нагревании образуется бакелит А:



Его температура размягчения 75—100° С; он хорошо растворим в этиловом спирте. Нагревание бакелита А до более высокой температуры приводит к образованию бакелита В. При дальнейшем нагревании бакелита В при его полимеризации образуется бакелит С.

Последний — это нелавкое (но размягчающееся при нагревании) вещество, не растворимое в большинстве органических растворителей. Он очень устойчив к химическим воздействиям, и обладает большой механической прочностью.

Бакелит А образуется при температуре около 100° С. Переход его через форму В в форму С осуществляется уже при 120—150° С или даже выше (до 180° С). В составы бакелит А вводится в виде порошка или в виде спиртового лака; переход его в форму С

(бакелизация) осуществляется нагреванием спрессованного состава до 150°C ; плотность бакелитов 1,20—1,29.

При расчетах для бакелита пользуются условной формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2$.

Применяется бакелит в качестве связующего в тех составах и изделиях, где требуется особая механическая прочность.

Канифоль получают из смол хвойных деревьев. Главной ее составной частью являются ненасыщенные циклические кислоты — абиетиновая ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$) и пимаровая. Плотность канифоли 1,0—1,1; температура размягчения не ниже 65°C . Канифоль

* Имеются в виду термитно-зажигательные составы.

растворима в этиловом спирте, эфире, бензоле, частично в бензине; при нагревании растворяется в олифе.

Резинатами называют продукты взаимодействия канифоли с гидроксидами или солями соответствующих металлов. Резинат кальция получается сплавлением канифоли с гашеной известью при температуре $230\text{—}240^{\circ}\text{C}$. Однако эта реакция не протекает до конца; резинат кальция характеризуется определенным кислотным числом (не более 80), правда, значительно меньшим, чем для канифоли (160—180). Температура размягчения резината кальция $120\text{—}150^{\circ}\text{C}$. Состав его приближенно может быть выражен формулой $(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO})_2\text{Ca}$.

В качестве растворителей для резината кальция применяют бензин или спирто-бензиновую смесь (1 : 1).

Возможно также применение резината стронция, когда требуется красная окраска пламени.

Иногда в пиротехнических составах используют мономеры, которые после полимеризации становятся связующими: метилметакрилат, винилиденхлорид, стирол, акрилонитрил, ви-нилацетат. Значения теплоты полимеризации указанных выше веществ при расчете на моль мономера лежат в пределах от 13 до 21 ккал (от 54 до 88 кДж), что отвечает 130—325 малым калориям (540—1360 Дж) на грамм вещества.

Из органических связующих, не относящихся к классу смол, следует отметить еще олифу и декстрин.

Олифа натуральная (ГОСТ 7931-56) получается при полимеризации и частичной окислации льняного или конопляного масла. Это - вязкая жидкость светло-желтого или светло-коричневого цвета, имеющая плотность 0,93—0,94. Получают олифу продуванием воздуха через нагретое до 160°C льняное (конопляное) масло. Для ускорения высыхания олифы в нее добавляют сиккативы или «сушители»: резинаты или линолеаты марганца, свинца или кобальта. В пиротехнике используют лучшие сорта олифы без сиккативов: иногда в качестве связующего применяют раствор канифоли в олифе.

Декстрин - растительный клей, получается при нагревании крахмала с разбавленными кислотами. Формула его $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Плотность 1,04. Декстрин легко растворяется в холодной и горячей воде.

В табл. 4.2 приведены некоторые свойства органических горючих (как связующих, так и веществ, не обладающих цементирующими свойствами).

Для упрощения расчетов в табл. 4.2 условные эмпирические формулы даны и для высокомолекулярных соединений; формулы эти имеют только рабочее значение.

Таблица 4.2

Некоторые свойства органических горючих веществ

Название и формула вещества	Плотность, г/см ³	Условный молекулярный вес	Количество веществ а в г, сгорающее за счет 1 г кислорода доСО и Н ₂ О			
1	2	3				
Идитол C ₁₃ H ₁₂ O ₂ .	1,3	200	0,42			
Бакелит C ₁₂ H ₁₁ O ₂	1,3	187	0,42			
Канифоль C ₁₂ H ₃₀ O ₂	1,1	302	0,36			
Резинат (C ₂₀ H ₂₆ O ₂) ₂ Ca	1,2	643	0,38			
Олифа C ₁₆ H ₂₆ O ₂ .	0,93	250	0,36			
Крахмал (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,6	162	0,85			
Молочный сахар						
C ₁₂ H ₂₄ O ₁₂	1,5	360	0,94			
Парафин C ₂₆ H ₅₄	0,91	366	0,29			
Стеарин C ₁₈ H ₃₆ O ₂ .	0,94	284	0,34			
Нафталин C ₁₀ H ₈	1,14	128-	0,33			
Дициандиамид C ₂ N ₄ H ₄	1,40	84	0,88			
Уротропин C ₆ H ₁₂ N ₄	—	140	0,48			
Тиомочевина CSN ₂ H ₄	1,40	76	0,79			
Уголь древесный						
(~C ₆ H ₂ O)	1 5—1,7	90	0,48			
Со	ли, окраш	ивающ	мя			
Оксалат натрия						
Na ₂ C ₂ O ₄	2,3	134	8,37			
Оксалат стронция						
SrC ₂ O ₄						
	—	176	10,98			

Данные графы 4 используются при расчете содержания компонентов в двойных смесях. Элементарный состав органических горючих, и в частности содержание в них кислорода, играет большую роль при подборе горючего в пламенных составах.

Из неорганических связующих веществ в пиротехнике иногда применяют серу. При холодном прессовании введение ее в составы мало отражается на их прочности. Однако в случае прессования при температуре 100—110° (близкой к температуре плавления серы) наличие ее способствует увеличению прочности состава.

В составы целесообразно вводить не более 10—12% связующего (это не относится к твердому пиротехническому топливу).

Следует помнить, что все органические связующие выполняют в составе одновременно и роль горючего, а следовательно, требуют для своего сгорания соответствующего расхода окислителя.

В табл. 4.3 показана зависимость прочности шашек от количества введенного в состав связующего.

Таблица 4.3

Давление прессования 3000 кгс/см² (294 МН/м²). Диаметр и высота шашек 20 мм

Рецепт состава в %			Предел прочности при сжатии, кгс/см ² (МН/м ²)
Ва (N03) ₂	алюминиевая пудра	связующее— идитол	
80	20	0	288 (28,2)
78	20	2	408 (40,0)
76	20	4	460 (45,1)
74	20	6	530 (51,9)
72	20	8	562 (55,0)

При увеличении содержания связующего в составе более 10— 12% прочность изделия повышается незначительно.

Наибольшее увеличение прочности состава органические связующие дают в том случае, когда они вводятся в составы в виде раствора в соответствующем растворителе (в виде лака).

ГЛАВА V

ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Основные положения для расчета двойных смесей были даны в конце XIX столетия русским пиротехником П. С. Цытовичем. Он исходил из предположения, что горючее полностью сгорает за счет кислорода окислителя; возможность участия кислорода воздуха в процессе горения состава не учитывалась.

Тройные и многокомпонентные смеси рассматривались им как состоящие из двух или большего числа двойных смесей. Соотношение между двойными смесями, образующими многокомпонентный состав, устанавливалось путем испытания многих вариантов, из которых выбирался тот, который давал лучший пиротехнический эффект.

§ 1. ДВОЙНЫЕ СМЕСИ

Пример 1. Реакция горения смеси, содержащей перхлорат калия и магний, может быть выражена уравнением



На 139 г перхлората калия приходится $24,3 \times 4 = 97,2$ г (округленно 97 г) магния. Общее количество состава 236 г

$$\dots\dots\dots 139 \times 100$$

$$\text{KClO}_3 \text{ -----} = 58,9\text{г}$$

$$\dots\dots\dots 236$$

$$\dots\dots\dots 97 \times 100$$

$$\text{Mg} \text{ -----} = 41,1\text{г}$$

$$\dots\dots\dots 236$$

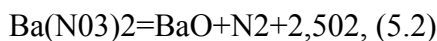
Округляя полученные цифры, получаем 59% KClO_4 и 41% Mg .

Но далеко не всегда даже в случае двойных смесей можно с полной уверенностью написать состав конечных продуктов реакции.

Не имея данных химического анализа продуктов горения, можно говорить только о наиболее вероятных для данной смеси уравнениях разложения окислителя и окисления горючего и о вероятном уравнении реакции горения.

Ранее в табл. 2.1 были приведены наиболее вероятные уравнения реакций разложения окислителей, а в табл. 3.3 - продукты окисления неорганических горючих. Пользуясь ими, можно написать вероятное уравнение реакции горения двойной смеси и найти рецепт состава.

Пример 2. Найти рецепт смеси, содержащей нитрат бария и магний. В табл. 2.1 находим уравнение реакции разложения окислителя:



а в табл. 3.3 указание, что магний сгорает в MgO . Исходя из этого, составляем уравнение реакции



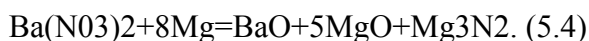
и находим рецепт состава:

нитрата бария—68%,

магния—32%.

Этот состав может быть использован в качестве фотосмеси.

Вместе с тем известно, что при недостатке кислорода магний может реагировать и с азотом и потому может быть написано другое уравнение реакции горения (без участия кислорода воздуха):



В этом случае получаем следующий рецепт состава (в %):

нитрат бария — 57%,

магний — 43%.

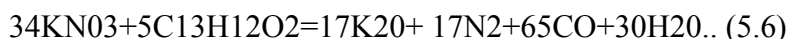
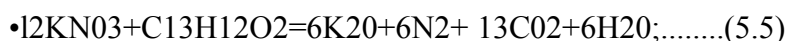
Составляя уравнения реакции горения и производя расчеты, следует учитывать, что при соединении магния с азотом тепла выделяется примерно в 3 раза меньше, чем при соединении магния с кислородом .

При составлении уравнений реакций горения составов, содержащих уголь или органические горючие, можно вести расчет:

1) на полное, окисление горючего с образованием двуокиси углерода и воды или 2) на образование окиси углерода и .воды, на что требуется меньшее количество окислителя.

Пример 3. Составить уравнение реакции горения смесей нитрата калия с идитолом.

Принимая для идитола формулу $C_{13}H_{12}O_2$, получаем два уравнения:



Рецепт по (5.5)

Нитрат калия . . . 86% Идитол 14%

Рецепт по (5.6)

Нитрат калия . . . 77% Идитол 23%

Уравнения (5.5) и (5.6) только в известной мере соответствуют действительности; при горении смесей нитрата калия с органическими горючими образуются и некоторые количества нитрита и пероксида калия, а при соединении оксида калия с двуокисью углерода образуется карбонат калия.

Подбор коэффициентов при расчете смесей (особенное органическими горючими) требует много времени. Но можно восполь-

* Значительный выигрыш в количестве тепла получится только тогда, когда образующийся Mg_3N_2 сможет в пламени окислиться кислородом воздуха до MgO .

зоваться таблицами, в которых указано, сколько граммов окислителя потребуется для выделения 1 г кислорода и какое количество горючего может быть окислено 1 г кислорода (см. табл. 2.1, 3.3 и 4.2).

Пример 4. Найти рецепт состава, содержащего перхлорат калия и идитол. если при сгорании идитола образуются CO_2 и H_2O .

Для перхлората калия находим в табл. 2.1 число 2,17, а для идитола в табл. 4.2 — число 0,4. Отсюда

КС104 . . .	2,17
ИДИТОЛ	. . 0,42
Всего смеси	. . 2,59
или	
КС104 83,8%
идитол	. 16,2%

§2. ТРОЙНЫЕ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СМЕСИ

Часто тройные смеси можно рассматривать как состоящие из двух двойных смесей, содержащих в себе один и тот же окислитель. Однако наличие в составе двух разных горючих иногда резко изменяет направление реакции, и тогда такой подход оказывается неприемлемым. Так, например, в случае состава нитрат бария — алюминий — сера происходит взаимодействие между алюминием и серой с образованием сульфида алюминия Al_2S_3 , который затем может частично или полностью сгорать в Al_2O_3 и SO_2 .

В числе продуктов горения такого состава могут быть BaO , Al_2O_3 , $Ba(AlO_2)_2$, BaS , Al_2S_3 , SO_2 , N_2 и др.

Состав продуктов горения зависит не только от соотношения компонентов в составе, но и от условий горения, от давления окружающей среды, от начальной температуры, от плотности состава, от диаметра факела и т. п.

При ориентировочных расчетах для тройных составов, содержащих в себе окислитель, порошок металла и органическое горючее (связующее), может быть использован следующий прием (см. пример 5).

Пример 5. Найти рецепт тройной смеси нитрат бария — магний — идитол при условии полного сгорания идитола в CO_2 и H_2O .

Составляя уравнения реакции или используя таблицы, находим содержание компонентов в двойных смесях (в %):

нитрат бария ... 68

магний 32

нитрат бария ... 88

идитол 12

Считая, что 4% идитола в составе обеспечат достаточную механическую прочность звездки, выбираем соотношение двойных смесей равным 2 : 1.

Исходя из этого, осуществляем расчет, который не требует пояснений:

..... $68 \cdot 2$ $88 \cdot 1$

нитрата бария ----- + ----- ~ 75%

.....3.....3

..... $32 \cdot 2$

магния ----- ~ 21%

.....3

..... $12 \cdot 1$

идитола ----- = 4%

Выбранное соотношение между двумя двойными смесями не всегда является оптимальным; найденный рецепт является ориентировочным и подлежит экспериментальному уточнению с учетом тех специальных требований, которые предъявляются к составам.

В некоторых составах сигнальных огней соль, окрашивающая пламя, не принимает активного участия в процессе горения состава.

Пример 6. Найти рецепт состава красного огня, содержащего хлорат калия, карбонат стронция и идитол. Реакция горения этого состава может быть приближенно выражена уравнением



Известно, что для получения пламени хорошего красного цвета достаточно взять 20—25% карбоната стронция, а остающиеся 80—75% распределить между хлоратом калия и идитолом на основании написанного выше уравнения реакции.

При наличии в составе 25% SrCO_3 получаем рецепт (в %):

хлорат калия 64,4

карбонат стронция 25

идитол..... 10,6

§ 3. СОСТАВЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КИСЛОРОДНЫМ БАЛАНСОМ

Во многих случаях специальный пиротехнический эффект повышается, если в процессе сгорания горючего принимает участие не только окислитель, но и кислород воздуха.

Это происходит потому, что для многих видов составов (осветительных, зажигательных и др.) специальный эффект повышается с увеличением теплоты горения состава. Она при прочих равных условиях будет тем больше, чем больше в составе будет содержаться полностью сгорающего (хотя бы частично и за счет кислорода воздуха) горючего.

Хороший специальный эффект от составов, содержащих в себе избыток горючего, получается обычно в тех случаях, когда горючее представляет собой легко окисляющееся вещество, способное частично сгорать за счет кислорода воздуха.

Типичным примером такого горючего является магний. Во многих случаях рационально построение на основе магния таких составов, где только половина его окисляется за счет кислорода окислителя, а другая — за счет кислорода воздуха.

Наоборот, составы, содержащие трудноокисляемое горючее (например, грубодисперсные частицы алюминия), должны иметь достаточное для его полного сгорания количество окислителя.

Количество горючего, которое может сгореть за счет кислорода воздуха, определяется опытным путем.

Избыток окислителя, не участвующего активно в процессе горения, является почти во всех случаях вредным. Составы с положительным кислородным балансом в пиротехнике не применяются 1.

Составы, содержащие окислитель в количестве, необходимом для полного сгорания всего горючего (или горючих), называют составами с нулевым кислородным балансом.

Составы, содержащие окислитель в количестве, недостаточном для полного сгорания горючего, называют составами с отрицательным кислородным балансом.

Большинство составов имеет отрицательный кислородный баланс. Эффективность действия таких составов в большой мере зависит от того, в какой степени кислород воздуха может принять участие в процессе горения.

Под термином *кислородный баланс (n)* состава понимают количество кислорода в граммах, добавление которого необходимо для полного окисления всех горючих веществ в 100 г состава.

Отношение количества окислителя, которое содержится в составе, к количеству окислителя, необходимого для полного сгорания горючего, называют коэффициентом обеспеченности состава окислителем (k) (в [8] это отношение обозначается через a).

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

При расчете двойных смесей магния или алюминия с нитратами щелочных или щелочноземельных металлов Н. Ф. Жировым были использованы понятия «активный» и «полный» кислородный баланс (сокращенно АКБ и ПКБ).

Под термином АКБ здесь понимается отдача окислителем в процессе горения состава только непрочного связанного так называемого активного, кислорода, например:



В случае ПКБ в расчет принимается весь кислород, содержащийся в окислителе, и уравнение составляется исходя из предположения, что, по крайней мере, в зоне пламени получается в свободном виде металл, содержащийся в окислителе.

Приводимое ниже уравнение реакции составлено исходя из ПКБ:



Составы с ПКБ являются, конечно, составами с отрицательным кислородным балансом.

Ниже приводится пример расчета составов с отрицательным кислородным балансом; при этом указывается требуемый кислородный баланс (в граммах).

* Исключением являются составы для «кислородных свечей» — см. трассирующие составы.

Пример 7. Рассчитать двойную смесь хлорат калия—магний при условии, что ее кислородный баланс $n = -20$ г.

В табл. 2.1 и 3.3 находим для хлората калия и магния соответственно числа 2,55 и 1,52.

Вычисляем, что 20 г кислорода окисляют $20 \times 1,52 = 30,4$ г магния.

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

Содержание хлората калия в составе получается равным $2,55 \cdot 69,6$

$$2,55 \cdot 69 \cdot 6$$

----- = 43,6%

2,55 + 1,52

•а магния в составе будет $100 - 43,6 = 56,4\%$.

За счет кислорода окислителя будет сгорать $56,4 - 30,4 = 26,0\%$ магния Коэффициент обеспеченности состава окислителем будет в данном случае

равен $k = 26,0 : 56,4 = 0,46$.

Подобный расчет может быть осуществлен и для многокомпонентных смесей.

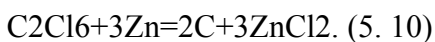
Во многих случаях необходимо оценить расчетным путем рациональность уже имеющегося реального состава. В частности, вычисление кислородного баланса n и коэффициента k дает возможность судить о необходимости соприкосновения состава при его горении с кислородом воздуха, выяснить причины искрения состава и т. п.

§ 4. МЕТАЛЛОХЛОРИДНЫЕ СОСТАВЫ

В таких составах роль окислителя выполняет хлорорганическое соединение, горючим является порошок активного металла.

Окислителя в этом случае должно быть взято столько, чтобы содержащегося в нем хлора хватило бы на полное окисление металла.

Исходя из этого уравнение реакции между гексахлорэтаном и цинком напишется следующим образом:



Для упрощения расчетов может быть использована табл. 5.1, в которой указывается, какое количество окислителя отдает при распаде 1 г хлора (Li) и количество металла, соединяющегося с 1 г хлора (La).

Таблица 5.1

Окислитель	Молекулярный вес	Li	Горючее	Атомный вес	L2
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
			Цирконий	91,2	0,64
Поливинилхлорид $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	60 5	1,76	Железо	55,8	0,79 (образуется FeCl_3)

Пример 8. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси гекса-хлорэтан — алюминий; при расчете используются данные табл. 5.1:

C2C16 1,11 г

Al 0,27 г

Всего смеси],38г

или

гексахлорэтана 80,5%,

алюминия 19,5%.

Более сложным является расчет тройных смесей, содержащих в себе хлорорганические соединения.

Пример 9. Рассчитать состав зеленого огня, содержащего нитрат бария— гексахлорэтан — магний.

Дополнительное условие: состав должен содержать 15% гексахлорэтана, углерод которого должен быть окислен до CO. 15*0,34

На соединение с 15% C2C16 потребуется (см. табл. 5.1) ————— =4,6 %

магния. 15*24. 1,11

15.24 Разлагаясь, гексахлорэтан образует ————— = 1,5% углерода, который должен быть окислен до CO. Пользуясь табл. 2.1 и 4.2, вычисляем необходимое для окисления количество нитрата бария:

$0,75 / 3,27 = 1,5 / x$, откуда $x = 6,5\%$ Ba(NO₃)₂.

Теперь нам известно, что в 100 г состава должно содержаться

15г C₂C16+4,6г Mg+6,5г Ba(NO₃)₂. (5.11)

Узнаем, сколько граммов состава приходится на двойную смесь Ba(NO₃)₂+Mg.

$$y = 100 - (15 + 4,6 + 6,5) = 73,9 \text{ г.}$$

Пользуясь табл. 2.1 и 3.3, находим, что в 73,9 г смеси содержится

$$3,27 * 73,9 / 3,27 + 1,52 = 48,7 \text{ г Ba(NO}_3)_2 \text{ и } 25,2 \text{ г Mg.}$$

В итоге получаем рецепт (в %):

нитрат бария 48,7+6,5=55,2

гексахлорэтан 15

магний 25,2+4,6=29,8

Твердыми продуктами горения этого состава будут MgO, BaO и MgCl₂ но в результате обменной реакции BaO+MgCl₂== BaCl₂+MgO в пламени *образуется* хлористый барий, придающий зеленую окраску пламени.

При введении в эту смесь связующего—5% идитола рецепт состава несколько изменится (в %):

Ba(NO₃)₂ 59,5

C₂C₁₆ 15

Mg 20,5

идитол 5

§ 5. СОСТАВЫ С ФТОРНЫМ БАЛАНСОМ

Расчет составов с фторным балансом по своему принципу сходен с расчетом металлохлоридных составов.

Роль окислителей выполняют соединения фтора (фториды малоактивных металлов или фторорганические соединения), роль горючих — порошки активных металлов. Окислителя должно быть взято столько, чтобы его хватило для полного окисления металла.

Для упрощения расчетов может быть использована табл.5.2;

в ней указывается, какое количество окислителя отдает при распаде 1 г фтора (*L1*) и количество металла, соединяющегося с 1 г фтора (*L2*).

Таблица 5. 2

Окислитель	Молекулярный вес	<i>L1</i>	Горючее	Атомный вес	<i>L2</i>
CuF ₂	104	2,74	Be	9,0	0,24
AgF	127	6,68	Mg	24,3	0,64
PbF ₂	245	6,45	Al	27,0	0,47
(C ₂ F ₄) _n -тефлон	100 (моно-	1,32	Zr	91,2	1,20
	мер)				
XeF ₄ *	207	2,72	Ti	47,9	0,63
* Твердое соединение, устойчивое при обычной температуре.					

Пример 10. Рассчитать двойную смесь тефлона с цирконием. На 1,32 г тефлона потребуется 1,20 г циркония. Содержание тефлона в смеси будет равно 100 (1,32 : 2,52) = 52,4%, а циркония 47,6%.

Горение составов, содержащих в себе избыток окислителя, может сопровождаться в некоторых случаях выделением свободного фтора. Наиболее вероятно образование свободного фтора при использовании в качестве окислителей фторидов металлов с переменной валентностью CoF₃, MnF₃ и др., например:



Тефлон имеет плотность 1,82 г/см³, теплота его образования

(считая на (1/*n*) * (C₂F₄)_n) 193,5 ккал (807 кДж)

ГЛАВА VI

ТЕПЛОТА ГОРЕНИЯ, ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ И ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ

Теплота горения пиросоставов может быть определена двумя путями:

- 1) вычислением;
- 2) экспериментально — сжиганием составов в калориметрической бомбе.

§ 1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГОРЕНИЯ

Расчеты проводят на основании закона Гесса, который формулируется так: количество тепла, выделяющееся при химической реакции, зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути, по которому реакция протекает.

Следовательно, если система один раз переходит из состояния 1 в состояние 3 непосредственно, а в другом случае — через ряд промежуточных состояний, то теплота непосредственного превращения равна сумме теплот промежуточных реакций.

Иначе говоря:

$$Q_{1,3} = Q_{1,2} + Q_{2,3},$$

где $Q_{1,3}$ — количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при переходе системы из состояния 1 в состояние 3; $Q_{1,2}$ и $Q_{2,3}$ — количества теплоты, выделяемые или поглощаемые при соответствующих переходах системы из состояния 1 в состояние 2 и из состояния 2 в состояние 3.

Из закона Гесса следует, что теплота реакции горения может быть вычислена по формуле

$$Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}$$

$Q_{2,3}$ - теплота горения пиротехнического состава

$Q_{1,3}$ - теплота образования продуктов горения

$Q_{1,2}$ - теплота образования компонентов состава

Горение пиросоставов протекает обычно с небольшой скоростью и большей частью в открытом пространстве, т. е. при постоянном давлении. Так как в термохимических таблицах [142] приводится теплота образования соединений при постоянном давлении, то и по приведенной выше формуле вычисляется $Q_{2,3}$ при постоянном давлении, т. е. Q_p .

Этим расчет теплоты горения пиросоставов отличается от расчета теплоты взрыва ВВ, при котором вычисляют теплоту реакции при постоянном объеме Q_v . Переход от Q_p к Q_v осуществляется по формуле

$$Q_v = Q_p - 0,57n,$$

где n — число молей газов, образующихся при реакции.

Стандартные теплоты образования веществ из элементов (—H298).

Стандартная теплота образования окислителей, продуктов их разложения и продуктов окисления горючих приведена в гл. II и III.

В табл. 6.1 приведена стандартная теплота образования некоторых солей и органических веществ.

Таблица 6.1

Стандартная теплота образования ($-H_{298}$) некоторых компонентов составов и продуктов их горения.

Соединение	Теплота образования, ккал/моль	Соединение	Теплота образования, ккал/моль	Соединение	Теплота образования, ккал/моль
NaF	136	SrO ₃	154	Крахмал	227
Na ₃ AlF ₆	758	Sr ₃ N ₂	91	l/n (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	
Na ₂ SiF ₆	669	SrSO ₄	342	Молочный сахар	651
NaHCO ₃	226	SrCl ₂	198	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₃	
Na ₂ CO ₃	271	BaCO ₃	285	Этиловый спирт	67
Na ₂ C ₂ C ₄	315	Ba ₂ K ₂	90	C ₂ H ₆ O ж	
NaNO ₃	88	AlN	75	Идитол C ₁₃ H ₁₂ O ₂	149
Na ₂ SO ₄	332	Pb(NO ₃) ₂	107	Тротил C ₇ H ₅ N ₂ O ₆	16
K ₂ CO ₃	282	FeCl ₃	94	Гексоген	-21
K ₂ SO ₄	342	NH ₃ газ	11	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	
Cu(OH) ₂	107	NH ₄ Cl	75	Уротропин	-30
CuCO ₃	143	HCl газ	25	C ₆ H ₁₂ N ₄	
CuCNS	(-10)	CCl ₄	22	Сероуглерод	—21
CuCl	32	C ₂ Cl ₆	46	Жидкий CS ₂	
CuCl ₂	53	Метан CH ₄	18	Пироксилин	+656
MgCO ₃	267	Бензол C ₆ H ₆ ж	—13	(13% N)	
Mg ₃ N ₂	110	Нафталин C ₁₀ H ₈	—16	C ₂₄ H ₂₉ (ONO ₂) ₁₁ O ₉ В	
SrCO ₃	290	Антрацен C ₁₄ H ₁₀	-32	Коллоидный хлопок	+639
SrC ₂ O ₄	(288)			пок	

				C ₂₄ H ₃₁ (ON ₀₂) ₉ O ₁₁	
1 Цифровой материал дан с точностью, необходимой для технических расчетов;					

Пример 1. Вычислить теплоту горения смеси:

$3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 10\text{Al} = 3\text{BaO} + 3\text{N}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Теплота образования продуктов горения (в ккал):

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

$3\text{BaO} \dots\dots 133.3 = 399$

.....**2399**

Теплота образования компонентов состава

$3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \dots\dots 237.3 = 711$

Теплота реакции горения

$(3 = 2399 - 711 = 1688$. Сумма по весу $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия

$\text{ЛГ} = 261,4 - 3 + 27,0 \cdot 10 = 1054$. Теплота горения состава

$q = 1688 / 1054 = 1,60$ ккал/г (6,67 кДж/г).

Такой метод расчета достаточно точен, но не дает наглядного представления об энергетическом вкладе горючего и окислителя, взятых в отдельности, в общий тепловой баланс состава. Анализ этот можно провести, воспользовавшись несколько другими приемами расчета. Покажем это на примере смеси

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 68%,

Mg 32%.

Находим, что 0,32 г магния при горении выделяют $0,32 \cdot 5,9 = 1,87$ ккал. На разложение 261 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ требуется 104 ккал, а на разложение 0,68 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — 0,27 ккал. В результате получаем теплоту горения смеси

$$q = 1,87 - 0,27 = 1,60 \text{ ккал/г (6,67 кДж/г)}.$$

В данном случае на разложение окислителя затрачивается 14% от того количества тепла, которое выделяется при горении магния. Используя тот же прием для вычисления теплоты горения термита ($\text{Fe}_3\text{C} > 4$ 75%, Al 25%), находим $<7 = 1,82 - 0,86 = 0,96$ ккал/г (4,02 кДж/г). На разложение окислителя расходуется в данном случае 47% от теплоты, выделяющейся при горении алюминия.

В табл. 6.2 приведены расчетные данные теплоты горения некоторых составов.

Если не считать веществ, сгорание которых происходит за счет кислорода воздуха, то наибольшую теплоту горения имеют составы фотосмесей, затем следуют осветительные и трассирующие составы; меньшее количество тепла выделяют при горении безгазовые составы, составы сигнальных огней и, наконец, наименьшее количество тепла выделяется при горении дымовых составов. Рецепты зажигательных составов настолько

многочисленны и разнообразны, что теплота, получаемая при их горении, изменяется в весьма широких пределах.

Таблица 6.2

Теплота горения пиротехнических составов (без учета догорания за счет кислорода воздуха)

Рецепт состава. %	Теплота горения, к к ал/г	Назначение состава (тип состава)
KC104—83, Be—17	3,19	На практике не применяется
KC104—60, Mg—40	2,24	Фотосмесь
Ba(NO ₃) ₂ —68, Mg—32	1,61	
KC104—66, Al—34	2,45	Зажигательный
NaNO ₃ —60, Al—40	2,00	Осветительный (без связующего)
Fe ₂ O ₃ —75, Al—25	0,96	Термит
Ba(NO ₃) ₂ —76, Mg—21, идитол—4	1,23	Осветительный
Ba(NO ₃) ₂ —63 Al—27, сера—10	1,40	»
Ba(NO ₃) ₂ —69, Mg—25, резинат кальция—6	1,48	Трассирующий
NH ₄ C104—90, смола—10	1,26	Смесевое ракетное топливо
NH ₄ C104—80, смола—20	1,01	То же
Ba(C10 ₃) ₂ —H ₂ O—88, идитол—12	0,99	Сигнальный, зеленого огня
KClO ₃ —57, CгCO ₃ —25, шеллак—18	0,61	Сигнальный, красного огня
C ₂ C ₆ —81, Al—119	0,96	Дымовой маскирующий
C ₂ C ₁₆ —17, KC104—22, Zn—61	0,52	То же
KClO ₃ —35, молочный сахар—25, краситель родамин—40	0,38	Дымовой, красного дыма
KNO ₃ —75, уголь—15, сера—10	0,66	Порох дымный
Mg—90, Al—10	6,10	Сплав «электрон» (горение за счет кислорода воздуха)
Примечание. 1 ккал=4,186 кДж.		

Составы с отрицательным кислородным балансом, если в процессе их горения участвует кислород воздуха, дают большее количество тепла, чем стехиометрические составы из тех же компонентов. Для составов с отрицательным кислородным балансом иногда используют термин — *теплотворная способность*. Под этим термином (в отличие от термина «калорийность состава») понимают то максимальное количество тепла, которое может быть получено при сгорании состава с участием кислорода воздуха.

§ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для определения теплоты горения сжигают определенную навеску состава в калориметрической бомбе. Количество выделившегося тепла определяют как произведение теплоемкости системы (вода + аппаратура) на разность между конечной и начальной температурой воды, в которую погружена бомба. Теплоемкость системы, называемую иначе «водяным числом» калориметра, определяют специальными опытами.

Объем калориметрической бомбы составляет обычно 300—400 см³, вес воды в калориметре — около 3 кг (вода взвешивается с точностью до 1 г).

Калориметрическая бомба в большинстве случаев заполняется воздухом, реже — азотом.

Для составов с отрицательным кислородным балансом при сжигании их с участием воздуха стремятся обеспечить максимальное отношение количества воздуха к навеске состава; навеску состава уменьшают до предела, допускаемого точностью калориметрического определения. Обычно ее берут 0,5—1 г с тем расчетом, чтобы повышение температуры воды в калориметре при проведении опыта было не менее 0,3 °C. Бомба объемом 300 см³, наполненная воздухом, заключает в себе 0,1 г кислорода, которого хватит на окисление только 0,5 г состава, имеющего кислородный баланс $n = -20$ г O₂.

В том, что кислород воздуха во многих случаях участвует в процессе горения составов, имеющих отрицательный кислородный баланс, убедились на основании эксперимента.

В азоте сжигают только некоторые дымовые составы (кислород воздуха оказывал бы окисляющее действие, частично или даже полностью сжигая дымообразующее вещество и тем самым искажая результаты определения). По отношению к составам, содержащим магний или алюминий, азот уже не является инертным газом, так как эти металлы реагируют с ним, образуя нитриды.

Если необходимо полностью устранить влияние внешней среды на процесс горения составов, содержащих магний или алюминий, то сжигание надо проводить в атмосфере инертного газа, например аргона.

В некоторых случаях требуется прецизионное определение теплоты горения лиросоставов. В таких случаях можно использовать для измерения температуры термоэлементы, соединенные с зеркальным гальванометром, или платиновые термометры сопротивления.

Для воспламенения многих составов достаточно прикосновения к ним тонкой нихромовой проволоки, нагреваемой докрасна электротоком. Если таким способом воспламенить состав не удастся, то поверх него насыпают немного (сотые доли грамма) воспламенительного состава, теплота горения которого должна быть определена заранее.

Введение воспламенительного состава снижает точность определения ввиду возможности химического взаимодействия между продуктами горения испытуемого и воспламенительного составов. Поэтому воспламенительный состав следует применять только в крайних случаях.

§ 3. СВЯЗЬ МЕЖДУ НАЗНАЧЕНИЕМ СОСТАВОВ И ТЕПЛОТОЙ ИХ ГОРЕНИЯ

На основании экспериментальных данных можно установить связь между назначением составов и количеством тепла, выделяющегося при их сгорании (в ккал/г):

Фотосмеси 1,7—3,0

Осветительные и трассирующие составы	1,5—2,0
Смесевые пороха (ориентировочные данные)	1,0—1,5
Зажигательные составы (с окислителем)	0,8—3,0
Составы ночных сигнальных огней	0,6—1,2
Составы маскирующих дымов	0,4—1,0
Составы цветных сигнальных дымов	0,3—0,6

Примечание. 1 ккал=4,186 кДж.

§ 4. ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ

Образование газообразных веществ при горении наблюдается почти для всех видов пиросоставов. Из реально используемых составов совсем не дает их при сгорании, по-видимому, только железоалюминиевый термит и, возможно, некоторые безгазовые составы.

В составах осветительных, трассирующих и сигнальных огней и в фотосмесях образование газов при горении необходимо для того, чтобы при горении получить пламя и таким образом увеличить количество излучаемой световой энергии. Образование газов при горении твердых пиротехнических топлив — необходимое условие для обеспечения тяги реактивного двигателя.

В дымовых составах наличие газов необходимо для выталкивания из сферы реакции в атмосферу частичек дымообразующих веществ.

При горении зажигательных составов образование газов также желательно, так как это значительно расширяет создаваемый очаг пожара.

Вместе с тем при горении пиросоставов образуется также известное количество твердых веществ. Исключением являются газогенераторные составы, а также некоторые горючие, сгорающие за счет кислорода воздуха. Так, бензин, керосин, нефть, употребляемые в зажигательных средствах, дают при сгорании очень мало твердых продуктов.

Соотношение между газообразными и твердыми продуктами горения определяется назначением состава и требуемым специальным эффектом. Для осветительных и трассирующих составов газообразные продукты горения составляют 15—25% от веса

Однако и для термита при температуре реакции (~2400°C) некоторая (сравнительно небольшая) часть промежуточных продуктов реакции находится в парообразном состоянии.

Дымовые составы выделяют при сгорании большое количество газообразных продуктов.

Обычно вычисляется объем газообразных продуктов горения 1 г состава при 0° С и 760 мм рт. ст. (9,81-10 4 Н/м²). Этот объем называется удельным и обозначается через V_0 .

Обычно при вычислениях к объему газов (СО₂, СО и др.) добавляют еще объем, занимаемый при нормальных условиях образовавшимися парами воды.

Объем V газообразных продуктов при температуре горения t вычисляется по общеизвестной формуле

$$V_t = V_0(1 + 0,00366 \cdot t).$$

При вычислении следует принимать во внимание все вещества, находящиеся при температуре горения в парообразном состоянии.

Примером может служить смесь $KClO_3 + 2Al = KCl + Al_2O_3$.

Так как температура горения этой смеси около $3000^\circ C$, а хлористый калий кипит при $1415^\circ C$, то в процессе горения он будет целиком находиться в парообразном состоянии.

Газообразные продукты реакции горения составов образуются в основном за счет окисления или разложения компонентов, содержащих водород, углерод, азот, юеру и хлор.

Первые два элемента входят в состав органических соединений, т. е. горючих и связующих. Водород содержится также в солях аммония.

Азот содержится в нитро- или аминсоединениях, а также в окислителях — нитратах. Сера содержится в сульфидах (Sb_2S_3 , тиомочевине и др.), а иногда вводится в составы и в элементарном состоянии. Хлор содержится в хлорорганических соединениях; свободный хлор и хлористый водород образуются при горении составов, содержащих перхлорат аммония.

При распаде и окислении соединений, содержащих указанные элементы, образуются H_2O , CO_2 , CO , N_2 , SO_2 , H_2 , C_2H_2 , HCl , а в некоторых случаях и оксиды азота NO и NO_2 . В табл. 6.3 указан объем, занимаемый при нормальных условиях 1 г этих соединений.

Таблица 6.3

Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г	Газ	Объем, мл/г
H_2	11200	CO	800	HCl	614	SO_2	350
H_2O	1247	N_2	800	CO_2	509	Cl_2	315

Как видно из таблицы, при равном весе наибольший объем в газообразном состоянии занимает водород, а затем пары воды, окись углерода и азот. Исходя из этого можно сделать вывод, что для получения большого количества (по объему) газообразных продуктов следует в качестве горючих пользоваться органическими веществами, содержащими много водорода; количество окислителя следует, исходя из тех же соображений, рассчитать таким образом, чтобы окисление горючего происходило до получения H_2O и CO (но если это диктуется термохимическими соображениями, то до H_2O и CO_2). Из твердых горючих большое количество водорода содержат парафин, стеарин и уротропин.

Удельный объем газообразных продуктов горения может быть определен двумя способами.

1. Экспериментально. При этом для измерения объема газов их выпускают из калориметрической бомбы в газометр. Можно поступить и по-другому — измерить ртутным манометром давление газов непосредственно в бомбе и воспользоваться полученной величиной (с учетом температуры газов в бомбе) для вычисления объема. Надо помнить, что продукты горения после охлаждения будут иметь уже несколько иной состав, чем в момент реакции. Так, например, могут протекать реакции образования карбонатов из CO_2 и оксидов металлов.

Следует отметить, что в определяемое опытным путем значение V_0 не входит объем, занимаемый парами воды.

2. Расчетным путем — на основании уравнения реакции горения состава. Оно может быть составлено двумя способами:

- а) предположительно — на основании имеющегося экспериментального материала о реакциях горения других составов, сходных по рецепту с исследуемым;
- б) более точно — на основании химического анализа продуктов горения.

Удельный объем рассчитывают по формуле

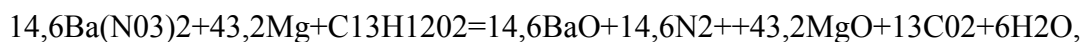
$$V_0 = 22,4 \cdot n \cdot 1000 / m$$

где n — число г-молей газообразных веществ;

m — масса реагирующего состава 'в граммах.

Пример 2. Рассчитать V_0 для состава, содержащего 75% нитрата бария, 21% магния, 4% идитола.

Реакцию горения можно приближенно выразить уравнением



откуда

$$V_0 = 22,4(14,6 + 13 + 6) \cdot 1000 = 149 \text{ см}^3/\text{г состава}.$$

В табл. 6.4 приведены значения V_0 , рассчитанные для различных составов.

Таблица 6. 4 Удельный объем газообразных продуктов горения составов

Назначение состава (вид состава)	Рецепт состава, %	Газообразные продукты реакции	V_0 , см ³ /г	Вес газов в % от веса состава
Фотосмесь	Ba(NO ₃) ₂ — 68, Mg—32	N ₂	58	7
»	Ba(NO ₃) ₂ —74, Al—26	N ₂	61	8
Осветительный	Ba(NO ₃) ₂ —75 Mg—21	N ₂ , CO ₂ ,	149	21
	идитол—4	H ₂ O		
Зеленый сигнал	Ba(ClO ₃) 2·H ₂ O—88,	CO ₂ , H ₂ O	330	43
ный	идитол—12			
Красный сиг	KClO ₃ —57, SrCO ₃ —25,	CO, H ₂ O	375	40
нальный	шеллак—18			
Красный дымо	KClO ₃ —35,	CO, H ₂ O	365	39
вой	молочный сахар—,26,			

	родамин—40			
Дымный порох	KN03—75,	CO, CO ₂ ,	280	—
	древесный уголь—15,	H ₂ O, N ₂		
	S—10			

Можно установить некоторую связь между назначением состава и удельным объемом V_o газообразных продуктов его горения (в мл/г):

фотоосветительные 50—100

осветительные и трассирующие 100—300

сигнальные ночные 300—450

дымовые (кроме металлохлоридных смесей).....300—500

зажигательные (содержащие окислитель) 0—300

безгазовые 0—20

смесевое ракетное топливо (для сравнения) 600—850

Однако эти цифровые данные следует рассматривать как ориентировочные ввиду недостаточности имеющегося материала.

Заметим, что значение V_o для пиротехнических составов значительно меньше, чем для вторичных ВВ; так, для гексогена V_o составляет 908 мл/г, для тетрила — 750 мл/г, для тротила — 688 мл/г.

В заключение следует указать, что для твердых ракетных топл.ив используются другие более точные методы расчета количества газообразных продуктов реакции горения.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ

Определение температуры горения пиросоставов имеет большое значение, так .как является критерием для оценки существующих составов и облегчает создание новых, более совершенных составов.

Температуру горения можно определить:

1) вычислением по формуле (6.6) (см. ниже). При этом используется общеизвестное положение, что температура горения равна ее теплоте, деленной на суммарную теплоемкость продуктов реакции горения;

2) .непосредственным намерением пр,и помощи оптических пирометров ил'и термопар (см. § 6 этой главы).

Известно, что в разных зонах пламя имеет разную температуру. Расчетным путем .может 'быть найден только верхний предел температуры *или*, .иначе .говоря, максимальная температура пламени. Однако этот способ определения температуры не .всегда приемлем 'из-за отсутствия точных данных о теплоемкости многих соединений при высоких

температурах (выше 2000° С); для многих соединений не определены с достаточной точностью скрытые теплоты испарения. Кроме того, в действительности, температура горения должна быть значительно ниже вследствие затраты тепла на термическую диссоциацию продуктов горения, а также вследствие тепловых потерь в окружающее пространство.

Удовлетворительные результаты вычисления температуры горения описываемым ниже способом с использованием формулы (6.6) могут быть получены в том случае, если искомая температура не превышает 2000—2500° С. В противном случае могут быть получены только ориентировочные данные.

Так как при горении пиросоставов обычно имеется возможность для расширения газов, то при расчетах пользуются значениями теплоемкости C_p при постоянном давлении. Молекулярные теплоемкости газов C_p при постоянном объеме и при постоянном давлении C_p связаны соотношением

$$(6.1) \text{ кал/ (г} \cdot \text{моль} \cdot \text{град)}$$

$$C_p = C_v + A,$$

где A —газовая постоянная, равная 1,98

[8,29 Дж/(г-моль-град)].

В табл. 6.5 приведены полученные опытным путем значения молекулярной теплоемкости C_p при различной температуре для двух- и трехатомных газов и водяного пара.

Таблица 6.5

Значения средней молекулярной теплоемкости газов C_p (кал/град; 1 кал = 4,186 Дж)

Интервал темпера- туры, °С	Нг, N», Оа, СО	Нар со,	Интервал темпера- туры, °С	Н;, N,, О;, СО	Н,,0 со;
0—100	7,0	8,0	0—2000	7,7	10,3
0—500	7,1	8,3	0—2500	7,8	11,4
0—1000	7,3	8,8	0—3000	8,0	12,8
0—1500	7,5	9,5			

Для простых веществ, находящихся в твердом состоянии, грубо приближенно можно считать (согласно правилу Дюлонга 72 и Пти), что их грамм-атомная теплоемкость при высоких температурах равна или больше 6,4 кал/град (36,8 Дж/град).

Для соединений, находящихся в твердом состоянии при высоких температурах, молекулярная теплоемкость (табл. 6.6) приближенно равняется сумме атомных теплоемкостей составляющих его элементов (правило Неймана — Коппа).

Таблица 6.6 Средняя молекулярная теплоемкость твердых веществ C_p

Символ	Температура, °С	C_p	Символ	Температура, °С	C_p
Fe	20—1500	9,6	KCl	400	13,3
Си	20—1500	9,4	А^Оз	30—1100	27,7
NaCl	20—785	13,6	А40з	30—1500	28,1

MgO	20—1735	12,1	AlaOj	20—2030	28,5
MgO	20—2370	14,0	BaClz	100	19,6
MgO	20—2780	14,3	BaCOj	1000	31,8
Примечание. 1 кал=4,186 Дж.					

Теплоемкость вещества в жидком состоянии обычно больше, чем в твердом. Иногда приближенно принимают теплоемкость жидких высоко плавящихся веществ равной 1,3 Ср твердых тел. Скрытая теплота плавления (испарения). Для многих простых веществ справедлива формула

$$Q_s = 0,002 - 0,003, (6.2) T_s$$

где Q_s — теплота плавления в ккал/г-атом;

T_s — температура плавления в К.

Однако зависимость эта оправдывается с достаточной точностью далеко не для всех простых веществ.

Значение Q_s для многих неорганических соединений может быть приближенно вычислено по эмпирической формуле

$$Q_s = 0,002n \text{ (в кДж 0,008га), (6.3) } T_s$$

где n — число атомов в молекуле соединения.

Скрытая теплота испарения вещества уменьшается с повышением температуры.

Для воды теплота испарения составляет при 100° С 9,7 ккал/ моль (39,6 кДж/моль).

Зависимость между теплотой кипения Q_k в ккал/моль (кДж/моль) и температурой кипения жидкости T_k в К выражается формулой Трутона:

$$Q_k = 0,02 \text{ ккал (0,08 кДж). (6.4)}$$

T_k

Для многих (в особенности высококипящих) неорганических соединений Q_k может быть с большей точностью, чем по формуле Трутона, вычислена по эмпирической формуле, предложенной автором:

Q_k

$$----- = 0,011 * n \text{ ккал/моль}$$

T_k

Очевидно, теплота испарения (кипения) соединений значительно больше теплоты их плавления.

Максимальную температуру горения вычисляют по формуле

$$t = Q - E (Q_s + Q_k) / E C_p$$

где Q — теплота горения;

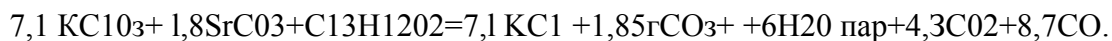
$E_{\text{Ср}}$ — сумма теплоемкостей продуктов горения;

$E(Q_s + Q_k)$ — сумма скрытых теплот плавления и кипения

продуктов горения.

Пример 3. Вычислить максимальную температуру пламени состава красного огня, содержащего 65% KClO_3 , 20% SrCO_3 и 15 % $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (идитола).

Реакция горения приближенно может быть выражена уравнением



Расчет теплоты горения ведется в ккал (1 ккал = 4,11186 кДж) с использованием закона Гесса

Ниже приводится теплота образования начальных и конечных продуктов реакции; теплота образования идитола принята равной 0,74 ккал/г.

Для $\text{H}_2\text{O пар}$ 6,57,4=344

Для CO_2 4,3,94=404

Для **CO_2** 8,7-26=226

Для KCl 7,1,106=752

.....1726 ккал

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. . . 0,74,200=148

Для KClO_3 7,1,96=682

.....803 ккал

Количество тепла, выделяющееся при горении, равно 1726—803=896 ккал.

Теплоемкость Ср газов и водяного пара в интервале 0—1500° С (см. табл. 6.7) равна:

для H_2O 6,9,5=57,0

для CO_2 4,3,11,9=51,2

для CO 8,7,7,5=65,2

173,4

Теплоемкость KCl и SrCO_3 принимаем равной соответственно 12,8 и 32,0 кал/град моль и суммируем Отсюда

12,8*7,1=90,9

32,0 1,8=57,6

148,5

и окончательно

$E_{Cr} = 173,44 - 148,5 = 321,9$ кал/град,

откуда

$$t = 567 \cdot 1000 / 321,9 = 1760 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Если бы мы приняли во внимание частично протекающую в пламени термическую диссоциацию: $\text{SrCO}_3 = \text{SrO} + \text{CO}_2$, то при расчете получили бы значение температуры порядка 1600°C .

Аналогичным методом был проведен расчет [23] для стехиометрической смеси ($\text{WO}_3 + 2\text{Al}$) и сделан вывод, что температура горения не должна превышать температуру кипения Al_2O_3 , т. е. должна быть равной примерно 3000°C .

Необходимо еще раз отметить, что если температура горения превышает $2000\text{—}2500^{\circ}\text{C}$, то данные, полученные расчетным путем, являются лишь ориентировочными, а потому могут быть полезными только при сравнении между собой составов, резко обличающихся по своему рецепту.

Для ракетных топлив требуется высокая точность расчета температуры горения и других характеристик процессов горения. В этом случае для вычисления температуры горения выполняются весьма трудоемкие расчеты, при которых учитываются процессы термической диссоциации и испарения продуктов горения. Исходные данные для таких расчетов имеются в справочнике [86].

§ 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Температура горения большинства пламенных пиротехнических составов лежит в пределах $2000\text{—}3000^{\circ}\text{C}$.

Измерение температуры пламени таких составов проводится чаще всего при помощи оптических методов.

Основанием для применения их служит предпосылка, что излучение пламени следует (хотя бы приближенно) законам излучения абсолютно черного тела (АЧТ).

В этом случае излучение должно подчиняться:

1) закону Стефана —Больцмана

$$E = cT^4$$

E — общая энергия излучения;

c — постоянная величина $5,73 \cdot 10^{-12}$ Вт/(см² • град);

T — абсолютная температура в К;

2) закону смещения Вина

$$\lambda_{\max} T = 2884,$$

если λ_{\max} измеряется в микрометрах;

На самом же деле излучение пламени пиротехнических составов по своему характеру в известной степени отличается от излучения АЧТ, имеющего непрерывный спектр.

Присутствие в пламени раскаленных твердых или жидких частиц обуславливает наличие непрерывного спектра. Но наряду с этим некоторые вещества, находящиеся в пламени в газообразном состоянии, дают прерывистый спектр (линейчатый или полосатый). Таким образом, пламя пиросоставов имеет в большинстве случаев непрерывный спектр излучения с наложенным на него прерывистым спектром излучения газовой фазы. Сравнительная интенсивность непрерывного и прерывистого спектров зависит в первую очередь от температуры пламени и количественного соотношения в нем твердой и газовой фазы.

Из сказанного следует, что при измерении температуры пламени оптическим пирометром в большинстве случаев можно получить лишь ее приближенную оценку (для белых пламен погрешность составляет примерно от ± 50 до $\pm 100^\circ \text{C}$).

Наиболее доступны методы измерения яркостной и цветной температуры пламени. Яркостная температура T_y — это температура АЧТ, при которой яркость пламени для $\lambda = 0,665 \text{ мкм}$ равна яркости исследуемого излучателя для той же длины волны.

Цветная температура T_c — это температура АЧТ, при которой цветность его излучения одинакова с цветностью исследуемого излучателя. В этом случае интенсивность излучения АЧТ для двух различных длин волн λ_1 и λ_2 равна интенсивности излучения данного физического тела при тех же длинах волн. Экспериментальное определение цветной температуры тела сводится к определению отношения интенсивностей излучения для

$$K = E_{\lambda_1} / E_{\lambda_2}$$

двух различных длин волн и последующему нахождению по таблице температуры, при которой для АЧТ отношение интенсивностей излучения для длин волн λ_1 и λ_2 равно K .

Типы оптических пирометров

Пирометр с исчезающей нитью представляет собой визуальный фотометр, в котором яркость света, излучаемого исследуемым телом (пламенем), измеряется путем сравнения его с яркостью стандартного раскаленного тела (нити лампочки) при одной и той же эффективной длине волны ($\lambda = 0,665 \text{ мкм}$).

Кинотермометр — это обычный киноаппарат, снабженный красным светофильтром ($\lambda = 0,665 \text{ мкм}$) и набором ленточных ламп, устанавливаемых рядом с измеряемым объектом.

В основу этого метода измерения температуры положен принцип фотографирования пламени в собственном свете; при этом пламена с более высокой температурой дадут на фотопленке

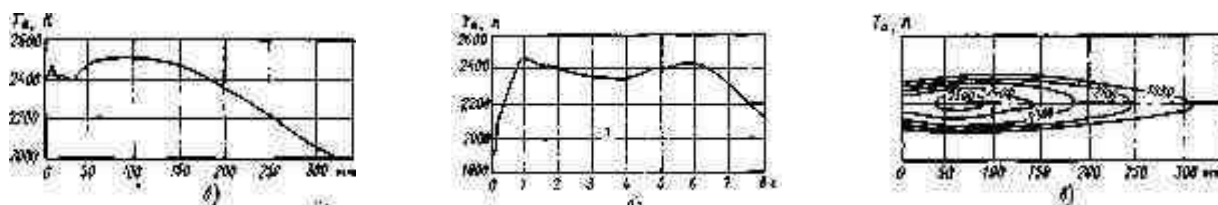


Рис. 6.1. Данные о температуре пламени, полученные с помощью кинофотопирометра:

a . — изменение температуры во времени;

б— изменение температуры по высоте пламени;

в—график температурных полей

большие плотности почернения, чем пламена с более низкой температурой. Фотографируя одновременно с пламенем ленточные лампы с известной температурой, получаем на кинокадре плотности почернения s для известных температур.

Для пиротехников этот метод представляет особый интерес, так как с его помощью можно определять температуру в различных участках пламени, а также фиксировать изменение температуры во времени (рис. 6.1).

Фотоэлектрический пирометр ФЭП-0,65 представляет собой вариант оптического пирометра, разработанного специально для измерения температуры пиротехнических пламен с фиксацией данных измерения на осциллографе. С помощью ФЭП-0,65 измеряют среднюю яркостную температуру и излучательную способность пламени (количество энергии определенной длины волны, излучаемое с единицы поверхности тела в единицу времени при температуре T).

Цветной пирометр (крапоно-синего отношения) представляет собой регистрирующий люксметр, измеряющий интенсивность излучения в красной и синей части спектра одновременно. Наиболее распространенный вариант конструкции (рис. 6.2) - блок из двух фотоэлементов, перед которыми установлен вращающийся диск с двумя рядами отверстий; на одном ряду отверстий укреплены светофильтры (красный $\lambda = 0,685$ мкм и синий $\lambda = 0,456$ мкм). Фотоэлементы установлены таким образом, что луч одновременно попадает на оба фотоэлемента. Фотоэлемент без светофильтра служит для внесения поправки на изменение светового потока за время перемещения светофильтров.

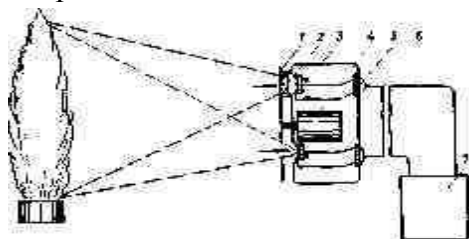


Рис. 6.2. Схема цветного пирометра:

1-вращающийся диск; 2-светофильтр; 3-фотоэлемент;
4-электродвигатель; 5-выводы контактов; 6-корпус;

7—осциллограф

Цветную температуру можно определить также спектральным методом по сплошному спектру, используя те его участки, где нет наложенных на него полос и линий. Описание методов измерения температуры пламен дается в работах [44, 68].

Температура пламени может быть также определена методом обращения спектральных линий. Установка для измерения температуры факела пламени конденсированных систем этим методом описана в монографии [68].

Значительно более точно, чем температура пламени, оптическим пирометром определяется температура раскаленного твердого или жидкого шлака, образующегося при горении.

Вртенберг определил оптическим методом температуру льющейся струи железоалюминиевого термита равной 2400 ± 50 С. Эггерт, Эдер и Джиобек измерили интенсивность излучения магниевых пламен в различных частях спектра и на основании этого вычислили «цветную температуру» пламени:

при горении магния в кислороде . . ~370

при горении магния на воздухе . . ~3400°С

при горении стехиометрической смеси $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{Mg}$ ~3100° С

Температура горения алюминия в кислороде, измеренная Квеллером и Скартазиани при помощи яркостного пирометра, была найдена равной 3000—3300° С.

Из этого следует, что при горении порошков Mg и Al может быть получена температура не выше чем 3000—3500° С. Получению более высокой температуры препятствует большая затрата тепла на испарение и частичное разложение оксидов этих металлов.

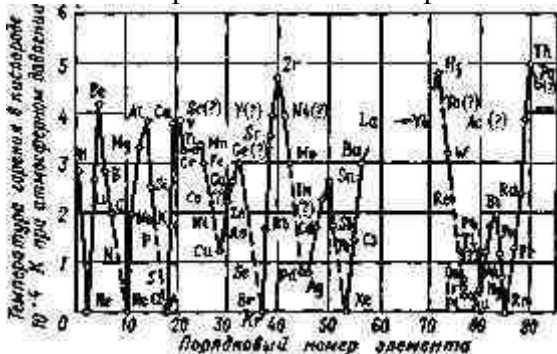


Рис. 6.3. Зависимость температуры горения простых веществ (элементов) в кислороде в К при атмосферном давлении от порядкового номера элемента.

Наиболее высокая температура при горении металлических порошков возникает при горении порошка циркония в кислороде.

Оценка ее при помощи термодинамических расчетов дает значение ~4900 К.

Предел температуры здесь определяется температурой кипения оксида ZrO_2 , равной ~4300° С (при атмосферном давлении).

Следовательно, возможность достижения очень высоких температур определяется не только высокой калорийностью горючего, но и предельно высокой температурой кипения, а также большой химической устойчивостью продуктов горения (оксидов металлов).

Температура горения титана в кислороде по приближенной оценке Гаррисона лежит в пределах 2950—3500° С.

Зависимость между температурой горения элементов в кислороде и порядковым номером элемента в периодической системе элементов показана на рис. 6.3.

В заключение еще раз заметим, что когда говорят о температуре пламени, то обычно подразумевают температуру в самой горячей зоне пламени.

Температуру горения дымовых составов, если она не выше 600° С, можно измерять кварцевыми ртутными термометрами, в которых ртуть находится под давлением. Необходимым условием получения значений, близких к истине, является малая скорость горения, чтобы термометр успевал достаточно прогреться.

Термопара хромель — алюмель может служить для измерения температуры до 1300° С. Для измерения температур до 1600° С можно воспользоваться термопарой Pt/Pt—Rh (температура плавления платины 1771° С).

Термопары W—Iг и W—Re могут быть использованы для измерения температур соответственно до 2100 и 2700° С, но при работе с ними надо учитывать, что они весьма чувствительны к воздействию окислительной среды.

Термопара Ir—Rh/Ir (40% Ir) градуируется и применяется для измерения температур до 2100° С с точностью $\pm 10^\circ$. В течение ограниченного времени она может применяться и на воздухе.

При измерениях температуры горения при помощи термопар следует всячески стремиться к уменьшению их тепловой инерции. Близкие к действительности результаты можно получить, если провода термопары будут диаметром не более 50—100 мкм ил же будут использованы ленточки такой же толщины; инерция милливольтметра также должна быть по возможности минимальной.

В зависимости от диаметра проводов термопары (неармированной) для 'состава красного дыма (краситель — родамин) были получены следующие значения:

диаметр проводов в мм 0,5..... 0,2..... 0,1

максимальная температура реакции в °С 338..... 697 ...837

Вероятно, истинная температура реакции в данном случае — порядка 900°.

При измерении температуры горения двух других смесей сигнальных дымов при помощи железо-константановой термопары с диаметром проводов 0,1 мм были получены данные:

смесь № 1 1080° С

смесь № 2 1000° С

Расчетным путем для этих смесей были получены значения:

смесь № 1 1262° С

смесь № 2 1070° С

Хилл и Саттон при помощи термопар исследовали температуру горения двойных смесей, изменяя соотношения между компонентами. Результаты этой работы показаны на рис. 6.4.

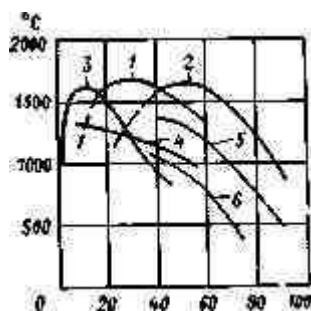


Рис. 6.4. Максимальная температура при горении смесей, измеренная термопарой Pt — Pt/Rh:

% горючего в двойной смеси

/—BaO₂+Mo; 2-KMnO₄+Mo; 3— BaO₂+S; 4—BaO₂+Fe; 5—KMnO₄+Fe; 6—K₂Cr₂O₇+Fe

§ 7. СВЯЗЬ МЕЖДУ НАЗНАЧЕНИЕМ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРОЙ ГОРЕНИЯ

На основании имеющегося экспериментального материала можно заключить, что существует определенная связь между назначением составов и максимальной температурой их горения (в°С):

фотоосветительные 2500—3600
осветительные и трассирующие . . 2000—2500
зажигательные (содержащие окислитель) 2000—3500
составы ночных сигнальных огней . 1200—2000
дымовые 400-1200

ГЛАВА VII

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ

Начальный импульс — это количество энергии, необходимое для возбуждения реакции горения (для взрыва) в пиротехническом составе.

Чем это количество энергии будет меньше, тем чувствительнее к внешним воздействиям будет состав.

Возбудить быструю реакцию в пиротехническом составе можно, применяя различные виды энергии: тепловую, механическую, электрическую и др.

Для получения нормального эффекта при действии пиротехнических составов в большинстве случаев пользуются тепловым начальным импульсом (луч огня, стопин, воспламенительные составы); только при работе с фотосмесями и некоторыми зажигательными составами применяют иногда в качестве инициаторов взрывчатые вещества, т. е. используют комбинированное действие на состав механического и теплового импульсов и этим сознательно вызывают взрыв в пиротехническом составе.

Испытания составов на чувствительность проводятся с целью установить:

- 1) правильные приемы их изготовления и такие условия хранения, которые гарантировали бы отсутствие воспламенения или взрыва;
- 2) способ воспламенения, который обеспечил бы получение требуемого специального эффекта.

Испытания заключаются в определении температуры самовоспламенения и чувствительности к лучу огня, удару, трению. Реже проводятся испытания: на воспламеняемость от специальных воспламенительных составов и от воздействия лучистой энергии; на чувствительность к прострелу пуль (обычной или зажигательной).

Каждый пиротехник-экспериментатор должен при выборе компонентов отдавать себе отчет, какую чувствительность будет иметь создаваемый им новый состав; во многих случаях это в общих чертах можно предвидеть еще до проведения испытаний.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ТЕПЛОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Определение температуры самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называется та наименьшая температура, до которой должен быть нагрет состав, для того чтобы произошло его самопроизвольное загорание,

сопровождающееся отчетливо воспринимаемым световым, звуковым или дымовым эффектом.

Температура самовоспламенения для одного и того же состава не является вполне постоянной величиной, но в некоторой степени зависит от условий испытания; поэтому при испытании строго регламентируют навеску состава, конструкцию прибора и скорость нагрева.

Ряд испытаний, проводимых при различных температурах, каждый раз с новыми навесками состава, дает возможность установить с точностью до 5° С минимальную температуру, ниже которой самовоспламенения не происходит.

ЕСЛИ температура самовоспламенения состава выше 400— 450° С, то достаточно определить ее с точностью ± 10 С.

Температура самовоспламенения двойных смесей с окислителем —хлоратом калия (табл. 7. 1) —в большинстве случаев значительно ниже температуры самовоспламенения перхлоратных или нитратных смесей (с теми же горючими).

Таблица 7.1 Температра самовоспламенения стехиометрических двойных смесей

Температура самовоспламенения в °С					
Окислитель	Горючее				
	Сера	Молочный сахар	Древесный уголь	Магнийевый порошок	Алюминиевая пудра
Хлорат калия ...	220	195	335	540	785
Перхлорат калия. . . Нитрат калия	560 440	315 390	460 415	460 565	765 >890

Исключением являются двойные смеси, содержащие порошки горючих металлов.

Эллерм делит пиротехнические горючие (без добавления к ним окислителя) на три группы в зависимости от значения их температуры самовоспламенения, а именно: I. 200—350°, II. 350—600°. III. >700°С.

К первой группе он относит Zr, Ti, Р красн, S, Th, Nb и Та; ко второй группе — Mg (520—540° С), Mn (492° С), сульфиды сурьмы и мышьяка, возможно, цинк и силицид кальция; к третьей группе—только алюминий. Очевидно, чем ниже температура воспламенения горючего, тем будет ниже и температура самовоспламенения состава, изготовленного с использованием этого горючего.

В табл. 7.2 приводятся данные о температуре самовоспламенения различных пиротехнических составов.

Таблица 7.2

Температура самовоспламенения пиротехнических смесей [117; 96]

Смесь	Соотношение компонентов в вес. %	»С
-------	----------------------------------	----

Zr- Fe ₂ O ₃ - SiO ₂	65—25—10	300
B—KNO ₃	25—75	370
Mg -(C ₂ F ₄) _n	-----	493
Si -PbO ₂ - CuO		
Mg—BaO ₂	50—20—30	540
Mg -PbO ₂	12—88	570
Mg - PbCrO ₄	20—80	600
Дымный порошок	20—80	620
Идитол - Mg- KNH ₂ O ₃		
Идитол - NaNO ₃	-----	310
Mg-Ba(NO ₃) ₂	15—10—75	445
Se—BaO ₂	14—86	460
W- BaCrO ₄ - KC ₁ CO ₄	32—68	510
Zr/Ni-BaCrO ₄ -KC ₁ O ₄	18-82	265
Мп— BaCrO ₄ — PbCrO ₄	W—27—63	430
B—BaCrO ₄	Zr/Ni 26—54	495
B—BaCrO ₄	Мп 33—44	380
Примечание. Zr/Ni-сплавы содержат 70, 50 или 30% Zr, они пассивируются раствором Na ₂ Cr ₂ O ₇ .	10—90	520
	5—95	685
	или 30% Zr;	700

Определение чувствительности к лучу огня

Чувствительность к лучу огня характеризует возможность воспламенения составов при случайном попадании на них искры. Иногда при этом испытании используется бикфордов шнур, нижний срез которого касается поверхности пиросостава;

результат испытания фиксируют следующим образом: «+» — воспламенение или «—» — отказ.

Дополнительные испытания

Для трудновоспламеняемых составов проводят дополнительные испытания их способности загораться от различных воспламенительных составов. При этом постепенно переходят от более слабых к более сильным воспламенительным составам.

В последние годы разработана методика испытания пиросоставов на чувствительность их к воздействию лучистой энергии. Источником излучения может служить угольная электродуга (~5000K). Ее излучение фиксируется на поверхности шашечки пиросостава при помощи оптической системы из двух параболических зеркал. Время индукции обычно выражается в миллисекундах.

В некоторых случаях проводят дополнительное исследование поведения составов при воздействии на них высокой температуры методами дифференциального термического

анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА); описание этих методов в применении к пиросоставам дается в работах.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

В процессе изготовления и уплотнения составов, как бы осторожно эти операции не проводились, неминуемо возникает трение, не исключена также возможность толчков и ударов.

В артиллерийских снарядах в момент выстрела возникают значительные инерционные напряжения. Они могут повлечь за собой сдвиг пиротехнических зарядов, может возникнуть значительное трение.

В связи с этим изучение чувствительности составов к механическим воздействиям имеет очень большое значение.

Следует отметить, что, как правило, составы, более чувствительные к трению, обладают и большей чувствительностью к удару, но полного соответствия между этими характеристиками нет, так же как нет соответствия между температурой самовоспламенения составов и их чувствительностью к удару или трению. Очевидно, способность воспринимать ту или иную форму энергии различна у разных составов. Степень восприятия энергии зависит от физических свойств состава и условий испытания.

Определение чувствительности к удару

Для определения чувствительности используют ту же аппаратуру, что и при испытании бризантных ВВ, т. е. вертикальные копры и роликовые приборчики (ГОСТ 4545—48). Пиросостав испытывают с грузом 10 кг; для более чувствительных составов можно пользоваться грузами 5 или 2 кг. Часто чувствительность к удару выражается произведением веса груза на высоту его падения, отнесенным к единице площади состава, на которую удар распространяется. В табл. 7. 3 приводятся данные о чувствительности к удару для некоторых двойных стехиометрических смесей.

Особо чувствительны к удару смеси KClO_3 с роданистым калием (KCNS) и реальгаром (As_2S_2); для этих смесей работа удара равна соответственно 0,5 и 0,6 кгс-м/см² (4,9 и 5,8 Дж/см).

Ряд работ по выяснению механизма возникновения взрыва при ударе и уточнению методов испытания чувствительности ВВ к удару выполнен Н. А. Холево, К. К. Андреевым с сотрудниками, Ф. Боуденом и др..

В известной мере выводы, сделанные в этих работах, могут быть перенесены и на пиротехнические составы.

Таблица 7.3

Чувствительность к удару двойных стехиометрических смесей (в кгс • м/см²)

Окислитель	Горючее				
	сера	молочный сахар	древесный уголь	магниевый порошок	алюминевая пудра
Хлорат калия	1,1	1,8	3,2	4,5	4,5
Перхлорат калия					
Нитрат калия	1,2	2,9	4,2	4,4	5
	3,6	5	5	4,6	5

Определение чувствительности к трению

Предварительная оценка чувствительности составов к трению может быть получена растиранием их в неглазурованной фарфоровой ступке (навеска на кончике ножа). Но это испытание имеет, конечно, субъективный характер (зависит от приемов трения и силы экспериментатора).

Очевидно, в принципе возможно создать прибор, осуществляющий вращательное (и вибрирующее) движение пестика в ступке и вместе с тем фиксирующий то давление, которое оказывает пестик на навеску состава.

В приборе С. Г. Добрыша испытуемый состав (или ВВ) растирается между двумя параллельными стальными поверхностями, нижняя из которых (матрица) неподвижна, а верхняя (пуансон) вращается со скоростью 150 об/мин. К пуансону может быть приложено давление до 2000 кгс/см² (196 МН/м²). Навеска состава 0,02 г; для увеличения трения к составу добавляется 0,002 г тонкого кварцевого песка. Продолжительность трения 10 с. Чувствительность оценивается по минимальному давлению, при котором при растирании образца происходит воспламенение.

При каждом давлении проводится шесть испытаний; параллельно проводят опыты с эталонным веществом. Однако многие пиросоставы при испытании на этом приборе не взрываются даже при давлении в 2000 кгс/см².

Результаты испытаний на этом приборе стехиометрических хлоратных двойных смесей приведены в табл. 7.4.

Разработан и другой прибор — Боудеда — Козлова. В этом приборе (рис. 7.1) может быть создано давление до 10 000 кгс/см² (961 МН/м²).

Тротил на этом приборе дает взрывы, начиная с давления 5000 кгс/см² (490 МН/м²). Так как при испытании обычно имеет место некоторый перекося подвижного ролика при ударе, то в данном случае возможно сочетание трения со скользящим ударом.

В Японии для определения чувствительности к трению употребляется прибор Ямада (Yamada). Проба в этом приборе помещается между двумя гори-

Таблица 7.4

Чувствительность к трению двойных смесей с окислителем — хлоратом калия

	Чувствительность,		Чувствительность,
Горючее	кгс/см ³	Горючее	кгс/см ²
КЗРс(CN)8	8	Сера	65

KCNS	22	$K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	85
Молочный сахар	60	Антимонии	90
Примечание. 1 кгс/см ² · 10 ⁴ Н/м ² .			

горизонтальными поверхностями из корунда. Нижняя поверхность — шестигранник со стороной 8 мм, верхняя поверхность — цилиндр длиной 7 мм, диаметром 5 мм. Таблетка испытуемого вещества или смеси имеет диаметр 3 мм

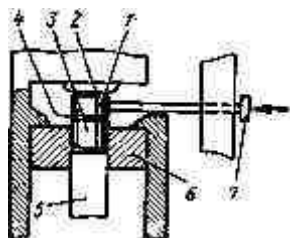


Рис. 7.1. Узел прибора Боуде-на — Козлова для определения чувствительности ВВ к трению:

1-подвижный ролик; 2-упор; 3-неподвижный ролик; 4-ВВ; 5-поршень для передачи давления пресса на ролик 3; 6-муфта; 7-стержень с головкой, передающий удар

и толщину 0,3 мм. Сжатие корундовых поверхностей создается сильной стальной пружиной и регулируется поворотом рулевого колеса; на приборе можно создать давление до 300 кгс/см². Сдвиг верхней трущей поверхности осуществляется при помощи маятника радиусом 400 мм и весом 5 кг (возможный сдвиг до 10 мм). Испытание повторяют, меняя давление сжатия пробы, затем строят график: % воспламенения — давление сжатия.

Известны и другие приборы для определения чувствительности к трению.

§ 3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОСТАВОВ К НАЧАЛЬНОМУ ИМПУЛЬСУ

Количество энергии, которое необходимо сообщить системе для возникновения в ней быстрой химической реакции, определяется, с одной стороны, возможностями ее собственной энергетики, а с другой — внутренним сопротивлением системы.

Влияние энергетики сказывается в способности реакции, начавшейся в малом объеме, к саморазвитию за счет выделяющейся энергии. Чем эта склонность к саморазвитию будет больше, тем больше будет и вероятность распространения процесса даже при сравнительно слабом начальном импульсе.

Внутреннее сопротивление системы определяется тем количеством энергии, которое необходимо для разрыва связей; эту величину принято называть энергией активации процесса.

Абстрагируясь временно от влияния внешних физических факторов, можно сказать, что чувствительность химической системы определяется прежде всего величиной энергии активации и величиной теплового эффекта реакции. И та и другая величины выражаются в одинаковой размерности — ккал/г-моль (кДж/г-моль).

Однако это, безусловно, справедливое общее положение не дает возможности практически оценить чувствительность даже индивидуальных веществ (ВВ). Тем более затруднительно оценить чувствительность многокомпонентной микрогетерогенной системы — пиротехнического состава 1.

При рассмотрении возможности возбуждения реакции в пиросоставе прежде всего следует обратить внимание на степень легкости осуществления отдельных процессов: распада окислителя и окисления горючего.

Характеристиками этих более простых (но по существу еще очень сложных) процессов должны были бы опять являться энергия активации и теплота реакции.

Однако практически приходится почти всегда ограничиваться рассмотрением температуры разложения окислителя и температуры самовоспламенения или разложения горючего.

Чем меньше энергии требуется для разложения окислителя и чем ниже температура его разложения, тем при прочих равных условиях (одно и то же горючее) состав будет более чувствителен к начальным импульсам (см. табл. 7.1 и 7.3).

Из сравнения свойств составов с окислителями — KClO_3 , KClO_4 и KNO_3 — следует, что наибольшей чувствительностью обладают хлоратные составы, так как процесс разложения хлората калия протекает уже при сравнительно низкой температуре $\sim 350^\circ \text{C}$ и в отличие от процессов разложения других окислителей сопровождается выделением ощутимого количества тепла.

Несколько меньшей чувствительностью обладают смеси с перхлоратом калия (реакция его разложения термонеutralна) и значительно меньшей чувствительностью — смеси с нитратом калия (процесс его разложения эндотермичен).

Наиболее трудно и при наиболее высокой температуре распадаются такие оксиды металлов, как, например, оксид железа.

Очевидно, изготовленные с участием F_2O_3 или Fe_2O_3 составы будут иметь наименьшую чувствительность ко всем видам начальных импульсов. Отметим, в частности, что железоалюминие-

Основными затруднениями при этом являются:

- 1) то, что реальная энергия активации процесса имеет очень мало общего с энергией активации термического разложения;
- 2) влияние различных физических факторов, связанное с разной скоростью восприятия энергии, поступающей извне.

Выйтермит практически не чувствителен к удару и трению, имеет температуру воспламенения около 1300°C и не воспламеняется даже при длительном нагревании его пламенем газовой горелки.

Сложнее обстоит дело при рассмотрении чувствительности составов с одним и тем же окислителем, но с различными горючими.

Малую чувствительность имеют составы с низкокалорийными горючими и окислителями, требующими большого количества тепла на свое разложение. К таким составам относятся, например, двойные смеси нитратов с серой. Малую чувствительность имеют составы, содержащие в себе только очень трудноокисляемые горючие с высокой температурой воспламенения, например графит или кремний.

При рассмотрении чувствительности составов с различными горючими очень большое значение приобретают физические свойства горючего — температура плавления и кипения, теплопроводность, пластичность, твердость и т. п.

Из двойных смесей следует отметить крайне высокую чувствительность смесей хлората калия с красным фосфором; они взрываются уже при легком растирании их резиновой пробкой или при самом легком ударе.

Весьма чувствительны к удару и трению смеси хлоратов с серой, селеном и сульфидами фосфора, мышьяка и сурьмы. Особо высокой чувствительностью к удару и трению обладают смеси хлоратов с роданидами, железо и железистосинеродистыми солями. Значительной чувствительностью к трению обладают смеси хлоратов с различными органическими горючими: углеводами, смолами и т. п.

Чувствительными к трению и очень опасными в обращении являются двойные смеси хлоратов с порошками металлов — магнием или алюминием 1.

Из двойных смесей с нитратами металлов значительную чувствительность к удару и трению имеют, не считая весьма чувствительных смесей с фосфором, только смеси с порошками высококалорийных металлов — магния, алюминия, циркония и др.

• Чувствительность смесей нитратов с органическими горючими в большинстве случаев невелика.

Температура самовоспламенения алюминия значительно выше, чем у магния, и потому температура самовоспламенения составов с алюминием значительно выше, чем у магниевых составов; в связи с этим для составов с алюминием применяются воспламенительные составы с более высокой температурой горения.

* Ввиду большой взрывоопасности в некоторых странах запрещено изготовление смеси $KClO_3 + Al$.

От луча огня легко воспламеняются дымный порох, двойные смеси нитрата калия с древесным углем или идитолом и большинство хлоратных составов.

В спрессованном виде составы обычно менее восприимчивы к лучу огня, чем в виде порошка.

Обычно более чувствительны те составы, в которых компоненты находятся в стехиометрических соотношениях; составы с большим избытком горючего, как правило, менее чувствительны к начальным импульсам.

В табл. 7.5 приведены данные о чувствительности двойных смесей ($KClO_3$ — молочный сахар), содержащих различное количество горючего.

Таблица 7. 5

Чувствительность двойных смесей $KClO_3$ — молочный сахар [131]

Вес. %	Чувствительность		Воспламеняемость
	к трению, минимальное устье, кгс	к удару в кгс.м (1 кгс м-9,81 Дж)	
молочного сахара			от бикфордова шнура
10	8	1,5	-
20	4	0,5	+
40	8	0,75	+
40	12	0,75	+

50	24	0,75	+
60	36	1,0	+
70	Не взрывает при 36	2,5	—
80 и 90	То же	2,5	-

Примечания 1 При расчете на полное сгорание до CO_2 и H_2O стехиометрическая смесь содержит 27% молочного сахара

2 Температура самовоспламенения всех смесей находится в пределах 199—206° С

Чувствительность реально используемых многокомпонентных составов показана ниже (см. табл. 7.6).

Данные о чувствительности к механическим импульсам, приведенные в табл. 7.5 и 7.6, получены на немецких приборах и потому не сравнимы с ранее приведенными данными в табл. 7.3 и 7.4.

Как видно из табл. 7.6, наибольшую чувствительность ко всем видам импульсов, имеют хлоратные составы: самыми опасными из них являются свистящие составы с галловой кислотой.

Весьма чувствительны перхлоратные (с KC104) фотосмеси.

Значительно менее чувствительны нитратные составы; введение серы в двойные смеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$ несколько повышает их чувствительность. Мало чувствительны ко всем видам начальных импульсов дымовые смеси на основе окислителя гексахлорэтана — C_2Cl_6 .

Таблица 76

Чувствительность к тепловым и механическим импульсам.

		Чувствительность			
		Темпера	Воспламе		
Тип и рецепт состава %		тура	няемость от	к трению,	к удару
		вспышки,	бикфор	минималь	КГС.М
		°С	дова шнура	ное усичие	(1
				КГС	9,81
					Дж)
	Свистящие:				
X	KClO_3 67—76	216-236	+	1-2	0,2
	Галловая кислота 19—25				
	Флегматизатор 0—5				
лор	Зеленого огня				
атные	$\text{Ba}(\text{C10з})_2$ 75—78	256-253	+	2-6	
	Органические вещества 22—25				
	Красного огня				

	KClO ₃ 55—58 SrC ₂ O ₄ или SrCO ₃ 19—28 Органические вещества 17-23	230-318	+	4-8	0,2— 0,4
Перхлоратные	Фотосмеси				
	KC104 70—80 Al -20-30	360	+	6-12	0,5-0,4
Смешанные	Бенгальских огней				
	Ba(NO ₃) ₂ или Sr(NO ₃) ₂ 73-79 KClO ₃ 8-13 Органические вещества 13-17	330-318	+	36	1,5-2,5
Нитраты	Осветительные: Ba(NO ₃) ₂ 64—66 Al 20-25 Сера 9—16	239-345	+	16	0,6-0,8
	Осветительный: NaN ₃ —64 Mg—40 Воск—6	360	+	36	1
Черные	Ba(NO ₃) ₂ —50 Al (пудра и порошок) — 50	360	+	36	
Нитраты	Черный порох: KNO ₃ —75, S—10 древесный уголь—15	304	+	36	1
Окислители	Составы маскирующих ды				
	C ₂ Cl ₆ -84-86 Al -8-14 Mg -0-8	353-360	-	36	1,5-2,5

Из факторов физического порядка следует отметить влияние измельчения компонентов: более тонкое измельчение должно способствовать более тесному их соприкосновению, а следовательно, и облегчать условия возникновения горения.

Действительно, чувствительность составов к лучу огня повышается при уменьшении размера частиц компонентов; меньшее влияние степень измельчения оказывает на температуру самовоспламенения и чувствительность к удару многих составов. Влияние

измельчения компонентов на чувствительность составов к трению мало изучено; известно, что в отдельных случаях наличие крупных зерен твердого окислителя несколько увеличивает чувствительность составов к трению.

Увеличение плотности состава понижает его чувствительность к начальным импульсам (кроме температуры самовоспламенения), так как в этом случае то же количество энергии приходится на большее количество (большую массу) состава и эффективность воздействия на отдельные частицы состава оказывается меньшей.

С повышением начальной температуры чувствительность составов к механическим воздействиям и к лучу огня увеличивается, поэтому при сушке составов должны быть приняты соответствующие меры предосторожности.

Добавление к составам флегматизаторов — пластических веществ, например парафина, вазелина, стеарина, различных масел — уменьшает их чувствительность к трению и к лучу огня.

Чувствительность к трению уменьшается при этом вследствие распределения усилия трения по большей массе состава.

Чувствительность к лучу огня понижается вследствие того, что флегматизатор покрывает пленкой отдельные частицы состава и тем самым затрудняет проникновение к ним тепла; сам флегматизатор обычно представляет собой малоактивное трудновоспламеняющееся вещество.

На чувствительность к удару введение флегматизаторов — органических веществ — оказывает в некоторых случаях обратное влияние при введении в составы, содержащие порошки металлов, парафина или сходных с ним веществ чувствительность к удару увеличивается; это наблюдается в смеси хлората калия с магнием или в случае фотосмесей.

Безусловными флегматизаторами, снижающими чувствительность составов ко всем видам начального импульса, если они введены в состав в большом количестве, являются инертные ве-

* В тех случаях, когда размеры частиц горючего очень малы (порядка 1 мкм и меньше), происходит очень большое увеличение поверхности вещества и значительное снижение температуры самовоспламенения горючего. Так, например, сублимированный магний, осевший на стенках сосуда в виде мельчайших кристаллов, самовоспламеняется при соприкосновении с воздухом уже при комнатной температуре.

щества, не принимающие активного участия в процессе горения. К таким веществам следует отнести оксид и фторид магния, фторид бария и др., а при отсутствии в составах порошков металлов также карбонаты, оксалаты и т. п.

Так, например, в составе красного огня, содержащего $KClO_3 + SrCO_3$ + идитол, роль флегматизатора играет карбонат стронция; идитол же назвать флегматизатором здесь нельзя, так как он в данном случае является основным горючим и принимает активное участие в процессе горения.

Примеси песка, стекла и других твердых веществ значительно повышают чувствительность составов к механическим воздействиям и делают их очень опасными в обращении. В некоторых случаях увеличение чувствительности к удару и трению происходит и при введении в составы твердых порошков металлов (например, ферросилиция) или твердых кристаллов некоторых окислителей.

При добавлении к составу очень твердого вещества механические усилия (удар, трение) концентрируются на этих частицах. Эта местная концентрация энергии приводит к увеличению чувствительности состава.

Имеющиеся в литературе сведения о чувствительности пиротехнических составов в большинстве случаев скудны и разбросаны в различных периодических изданиях.

Из сообщений такого рода следует отметить статьи [131], [144]. Эллен [118], отмечая особую опасность хлоратных смесей, указывает также на большую чувствительность смесей с окислителями NH_4ClO_4 и перхлоратами щелочных металлов. Чувствительны также составы с диоксидом свинца PbO_2 или суриком Pb_3O_4 .

В [23] указывается на возможность инициирования статическим электричеством тонкодисперсных (единицы мкм) порошков металлов, в особенности порошка циркония.

ГЛАВА VIII

ГОРЕНИЕ СОСТАВОВ

§ 1. МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ

Процесс сгорания составов можно разделить на три стадии:

инициирование (зажжение)

воспламенение

горение.

Инициирование обычно осуществляется при помощи теплового импульса, который сообщается ограниченному участку поверхности состава.

Воспламенением принято называть распространение горения по всей поверхности состава.

Собственно горением называют движение процесса в глубину.

Скорость воспламенения составов во много раз больше, чем скорость их горения. Для одного и того же состава скорость воспламенения зависит:

- 1) от степени измельчения компонентов; чем тоньше измельчение, тем больше общая поверхность состава и тем быстрее идет воспламенение;
- 2) от плотности состава: чем больше плотность, тем меньше становится общая поверхность состава (уменьшается количество пор) и тем труднее и медленнее происходит воспламенение;
- 3) от начальной температуры: чем она выше, тем легче и быстрее протекает воспламенение;
- 4) от внешнего давления: при его повышении скорость воспламенения сильно увеличивается; сжатые газы передают в этом случае больше тепла в единицу времени воспламеняемой ими поверхности;
- 5) от состава газовой фазы и, в частности, от содержания в ней кислорода, который активно участвует в процессах воспламенения многих пиротехнических составов.

Наибольшая скорость воспламенения наблюдается для слабоуплотненных фотосмесей и для дымного пороха; дорожка из дымного пороха в открытом пространстве воспламеняется скоростью 3—4 м/с. 94

Процесс горения пиротехнических составов чрезвычайно сложен. Изучению его уделялось сравнительно мало внимания. Наряду с этим в литературе за последние 15—20 лет опубликовано много работ по исследованию механизма горения ВВ и порохов.

Конечно, процесс горения пиросоставов имеет ряд особенностей по сравнению с процессами горения ВВ или порохов, но многие закономерности аналогичны, что было доказано рядом экспериментов.

В связи с этим далее в этой главе часто проводится аналогия между закономерностями горения пиросоставов и взрывчатых веществ (и порохов).

Процесс горения пиротехнических составов представляет собой совокупность многих экзо и эндотермических химических процессов и физических процессов диффузии и теплопередачи.

Горение составов начинается в конденсированной фазе и заканчивается в газовой фазе (в пламени).

Процессы, протекающие в конденсированной фазе, чаще всего бывают (суммарно) слабоэкзотермическими; степень экзотермичности реакции в конденсированной фазе зависит как от рецепта состава, так в некоторой степени от условий его горения (от внешнего давления). Процессы, протекающие в газовой фазе (в пламени) всегда суммарно, являются экзотермическими. Во многих случаях процессы, протекающие в конденсированной фазе, могут осуществляться только за счет тепла, поступающего из газовой фазы (из пламени).

Это положение подтверждается наблюдением, что многие пиротехнические составы теряют способность к горению при низких давлениях: менее 1 мм рт. ст. (133 Н/м^2).

Вопрос о соотношении количества тепла, выделяющегося в конденсированной и газовой фазе, должен рассматриваться индивидуально для каждого вида составов. Количественные данные по этому вопросу пока отсутствуют.

Непременным условием для нормального равномерного горения является равенство теплоприхода и теплоотвода во всех зонах реакции. При нарушении этого условия горение или затухает или становится неравномерным, возникает пульсация.

Однако расчленение процесса горения на две стадии является только весьма грубым приближением к действительности.

Прежде всего следует напомнить, что пиросоставы представляют собой микрогетерогенную систему.

Для осуществления быстрой реакции необходимо тесное (молекулярное) соприкосновение реагирующих между собой веществ. В твердом состоянии этой возможности почти не представляется; реакции между твердыми веществами протекают, как известно, медленно, даже при очень высоких температурах; тот

' Подробнее с пульсирующим горением см. [4, 1-е изд., 1957].

факт, что многие «малогазовые» составы горят довольно быстро, не противоречит высказываемому положению, так как основная реакция окисления горючего в них протекает в жидкой или в газовой фазе, образующейся при температуре горения.

Быстрое взаимодействие между компонентами в составе начинается только тогда, когда хотя бы один из них переходит в жидкое или в газообразное состояние.

В конденсированной фазе возможно протекание двух видов процессов: тверд.+жидк.; жидк.+жидк.

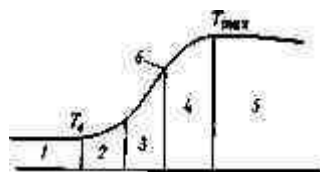


Рис. 8.1. Схема горения пиротехнического состава:

1-пиротехнический состав; 2-зона прогрева; 3-зона реакции в конденсированной фазе; 4-зона реакции в газовой фазе; 5-продукты реакции; 6- реакция на поверхности раздела фаз

Компоненты составов часто имеют резко отличающиеся друг от друга температуры плавления и кипения или термического разложения. Имея это в виду, можно понять, почему во многих случаях реакции между компонентами (или продуктами их разложения) протекают на поверхности раздела конденсированной и газовой фаз; в этом случае возможны варианты: тверд.+газ; жидк.+газ.

Скорость химических реакций в большой мере зависит также от скорости физических процессов: газовой (и жидкостной) диффузии и возможности быстрого удаления из сферы реакции продуктов горения.

В зоне наиболее высокой температуры все реагирующие вещества будут находиться в газообразном состоянии, и здесь реакция будет протекать в системе: газ + газ.

В этой последней стадии горения во многих случаях принимает участие кислород воздуха. Следует заметить, что температура в пламени многих составов значительно выше, чем температура в пламени порохов или нитросоединений. .

Все сказанное ранее о механизме горения пиросоставов может быть проиллюстрировано схемой, во многом сходной со схемой горения пороха, предложенной Я. Б. Зельдовичем (рис. 8.1).

Повышение температуры в конденсированной фазе может происходить как за счет тепла, передающегося из газовой фазы (или с поверхности раздела фаз), так часто и за счет тепла реакции, протекающей в самой конденсированной фазе.

Решению вопроса, какие процессы, в конденсированной или в газовой фазе, доминируют при горении какого-либо пиросостава, может способствовать изучение зависимости скорости горения от давления. Чем больше скорость горения зависит от давления, тем больше удельный вес реакций, протекающих в газовой фазе.

Однако и описанная выше схема горения пиросоставов не вполне соответствует действительности.

В настоящее время доказано экспериментально, что при горении многих пиросоставов происходит диспергирование частиц непрореагировавших компонентов, в первую очередь частиц металлических порошков, а также капель расплава окислителя (нитрата).

Это выбрасывание в газовую фазу мельчайших частиц обусловливается тем, что образующиеся в конденсированной фазе газы отрывают и увлекают за собой в пламя твердые (и жидкие) частицы компонентов состава. Следовательно, и в газовой фазе во многих случаях сохраняется гетерогенность системы, и ближайшую к конденсированной фазе зону пламени можно назвать *дымогазовой зоной*. При дальнейшем движении в пламени эти частицы исчезают, реагируя с окружающей их газовой средой.

В отдельных случаях выяснение механизма горения облегчается рассмотрением свойств входящих в состав компонентов.

В качестве примера ниже дается описание механизма горения двойной смеси, содержащей хлорат калия и магний.

Хлорат калия плавится при 360°C ; магний — при 650°C , а кипит при 11003°C .

Взаимодействие этих веществ можно представить себе следующим образом:

1. В конденсированной фазе:

а) $\text{KClO}_3\text{жидк} + \text{Mg тв} \longrightarrow$

б) $\text{KClO}_3\text{жидк} \longrightarrow \text{KCl} + \text{кислород}$

2. На поверхности раздела фаз и в дымогазовой зоне пламени:

а) $\text{Mg тв} + \text{кислород} \longrightarrow$

б) $\text{Mg жидк} + \text{кислород} \longrightarrow$

3. В газовой фазе (в пламени):

а) $\text{Mg пар} + \text{кислород} \longrightarrow$

б) $\text{Mg пар} + \text{кислород воздуха} \longrightarrow$

Выяснению механизма горения пиросоставов помогают наблюдения при совместном использовании микроскопа и скоростной киносъемки.

Введение термопар внутрь шашки состава и снятие в процессе его горения кривой температура — время может дать некоторые сведения о прединициальных процессах, т. е. процессах, предшествующих возникновению горения. К сожалению, до сего времени для пиросоставов (не считая смесевых порохов) в открытой литературе не имеется данных о толщине реакционной зоны и о температуре на поверхности К-фазы.

' При наличии в хлорате калия каталитических добавок (MnO_2 , Co_2O_3 и др.) разложение его происходит уже при $200\text{—}250^{\circ}\text{C}$.

§ 2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Методы определения скорости горения пиросоставов базируются на фиксации времени начала и конца горения столбика состава определенной длины. Эта фиксация осуществляется визуально (при атмосферном давлении), при помощи термопар, фоторегистра или кинокамеры.

Существует два способа для количественной характеристики скорости горения: линейной скорости и в мм/с и массовой скорости um , выражаемой в размерности г/см²-с; последняя показывает количество состава, сгорающее в 1 секунду единицы горящей поверхности. Массовую скорость горения можно вычислить по формуле $Um = 0,1 u \cdot d$ где d — плотность состава в г/см³.

Как было уже указано, горение протекает равномерно лишь при достаточном уплотнении состава. Для оценки степени уплотнения необходимо определить коэффициент уплотнения $/C$, представляющий собой частное от деления практически достигнутой

плотности d на предельную плотность состава d_{\max} последняя находится вычислением исходя из плотности компонентов состава:

$$K = d/d_{\max}$$

$$d_{\max} = \frac{100}{\dots\dots\dots}$$

$$\dots\dots\dots a/d_1 + b/d_2 + \dots n/d_n$$

где d_i , d_1 , d_2 , ..., d_n , — плотность компонентов;

a , b , ..., n — содержание этих компонентов в составе в %.

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

Для различных составов линейная скорость горения колеблется весьма значительно: от десятых долей мм/с (для дымовых составов) до 20—30 мм/с (для быстрогорящих осветительных составов).

От каких же факторов зависит скорость горения составов?

Скорость сложнейшего физико-химического процесса — горения — определяется скоростью отдельных (элементарных) химических реакций и процессами диффузии и теплопередачи из одной зоны реакции в другую.

Интенсивность теплопередачи в значительной мере определяется разностью температур в различных зонах реакции. Составы, имеющие наиболее высокую температуру пламени, являются, как правило, и наиболее быстро горящими.

Однако существующие исключения из этого правила показывают, что высокая температура в пламени является только одним из факторов, определяющих скорость горения составов.

1 Пористость состава будет характеризоваться значением $(1-K)$. Следовательно, пористость спрессованных составов лежит в пределах 0,3—0,1.

Скорость горения в большой степени зависит от наличия в составе низкоплавящихся или легколетучих компонентов. При наличии их то тепло, которое при других условиях вызвало бы резкое повышение температуры в зоне реакции, расходуется на плавление или испарение этих веществ.

Именно этим в значительной мере объясняется тот факт, что низкоплавящиеся органические вещества (смолы, парафин, стеарин и др.) при введении их в двойные смеси (окислитель — мегалл) резко уменьшают скорость горения.

Ведущими в процессе горения являются высокоэкзотермические (пламенные) реакции.

Однако скорость многостадийного процесса горения в целом определяется прежде всего тем, с какой скоростью протекает наиболее трудно и медленно идущая стадия процесса; такими являются эндотермические химические процессы.

Во многих случаях скорость горения составов определяется скоростью процесса разложения окислителя.

Объективным показателем, характеризующим легкость разложения окислителя, может служить парциальное давление над ним кислорода при различных температурах.

Как известно, константа скорости химической реакции K , чрезвычайно сильно возрастает при повышении температуры по закону

$$\dots\dots\dots -E/RT$$

$$K = Be$$

где B —предэкспоненциальный множитель;

E —энергия активации в ккал/г-моль (кДж/г-моль);

R — газовая постоянная.

Но знание максимальной температуры и энергии активации процесса не дает нам реальной возможности вычисления скорости горения, так как горение — это совокупность химических реакций, протекающих в неизотермических условиях.

Безусловно, очень важно знание промежуточных стадий процесса горения. Но для 'выяснения их требуется проведение весьма сложного эксперимента; в настоящее время данные эти для большинства пирост составов, к сожалению, отсутствуют.

Переходя к рассмотрению фактического материала, следует указать, что скорость горения составов определяется как их рецептом (химические факторы), так и условиями горения (физические факторы).

Под химическими факторами понимается влияние:

- 1) индивидуальных свойств компонентов состава;
- 2) количественного соотношения между ними;
- 3) ускоряющего действия каталитических добавок. Из рассмотрения данных о скорости горения сильно уплотненных составов при атмосферном давлении и 20° С следует, что наиболее быстрогорящими являются двойные смеси нитратов щелочных (или щелочноземельных) металлов с магнием, содержащие в себе 40—65% магния. Еще быстрее горят составы с цирконием.

Составы с алюминием при условии одинакового измельчения металла горят значительно медленнее, чем составы с магнием 1. Одна из причин — большая разница в температуре кипения магния и алюминия: 1100 и ~2300° соответственно. Медленно горят составы, содержащие в качестве основного горючего бериллий, бор или кремний. Чем выше температура воспламенения горючего, тем меньше при прочих равных условиях скорость горения состава. Возможно, имеется также взаимосвязь между скоростью горения состава с числом Пиллинга и Бэдворса для содержащегося в составах металла „(а также В и Si). Для быстрогорящих металлов, Mg ,и Zr эти числа соответственно равны 0,81 и 1,45; для Be, Si и В эти числа больше и равны соответственно 1,75; 2,04 и 4,08.

При практическом использовании смесей, содержащих алюминий, происходит неполное его сгорание. Горение капель алюминия в газовом потоке изучалось многими авторами [158]. Большое внимание было уделено процессу горения тройной системы:

$MnClO_4 + \text{органическое горючее} + Al$.

А. Ф. Беляев [10] делает следующие выводы:

1. Увеличение концентрации алюминиевого порошка (в тройной смеси, прим. авт. данной книги) приводит к увеличению времени горения его частиц.

2. Увеличение времени горения происходит за счет ухудшения газового состава окисляющей среды и в результате *агломерации* (курсив автора), которая приводит к укрупнению горящих частиц алюминия.

3. Агломераты, помимо алюминия, содержат значительное количество продуктов частичного разложения органического горючего. Время горения агломератов зависит от количества содержащегося в них алюминия».

Находящиеся в газовом потоке (в дымогазовой зоне пламени) капли алюминия покрыты слоем оксидной пленки и доступ газа-окислителя к еще не окисленному металлу затруднен. Нарушение оксидной пленки на капле металла может быть вызвано:

1) плавлением Al_2O_3 (при $2030^\circ C$);

2) пробиванием ее изнутри парами металла при температуре, близкой к температуре его кипения ($\sim 2300^\circ C$). Следовательно, горение капель алюминия протекает весьма интенсивно в том случае, когда температура пламени превышает $2200\text{—}2300^\circ C$.

Опубликована работа [73] о взаимосвязи между химическим строением органических горючих и скоростью горения стехиомет-

* Один из возможных способов активизации горения частиц алюминия — покрытие их магниевой пленкой.

рических двойных смесей ($NH_4C_{10}H_{14}$ + органическое вещество) при 20 атмосферах. Было изучено 25 различных твердых органических веществ.

Медленнее всех горели смеси с органическими кислотами — $3,0\text{ мм/с}$, быстрее — смеси со спиртами и углеводородами, $4,5\text{—}4,8\text{ мм/с}$, еще быстрее смеси с аминами и нитросоединениями, $5,4\text{—}6,0\text{ мм/с}$, затем смеси с нитраминами — $7,0\text{ мм/с}$; смесь с ферроценом горела значительно быстрее всех других — 15 мм/с .

Авторы работы пришли к выводу, что в данном случае скорость горения не зависит от калорийности смесей, а определяется прочностью слабейшей связи в молекуле горючего; прочность связи уменьшается до ряда $C-C$, $C-NH_2$, $C-NO_2$, $N-NO_2$. Большую скорость горения смеси с ферроценом ($(C_5H_5)_2Fe$) авторы объясняют каталитическим действием образующейся в результате горения окиси железа.

По вопросу о зависимости максимальной скорости горения от соотношения компонентов в смеси высказываются следующие соображения.

Составы делятся на две группы, в первой из которых максимум скорости горения лежит вблизи стехиометрического соотношения между компонентами ($K=0,7/0,9$), а для второй группы резко сдвинут в сторону избытка горючего (вплоть до $K_1 < 0,1$).

К первой группе относятся составы, в которых основным горючим является органическое связующее, а порошок металла играет лишь роль добавки.

Ко второй группе относятся составы, где основным горючим является порошок металла, а органическое связующее используется лишь как добавка, улучшающая механические свойства заряда.

В соответствии с этим скорость горения двойных смесей окислитель — металл быстро возрастает с увеличением содержания в составе металлического горючего (конечно, до известного предела; для магния этот предел равен $60\text{—}70\%$). Это в известной мере связано с повышением теплопроводности состава при увеличении в нем содержания металла.

Циркониевые составы устойчиво горят при содержании циркония до 80%.

По данным А. Ф. Беляева, двойные смеси $KClO_4-W$ устойчиво горят при содержании вольфрама до 90—95%. Надо думать, что значение предельного содержания металла, при котором смеси еще способны к горению, определяется не только термохимией процесса или легкостью окисления металла, но и его плотностью; она увеличивается по ряду $Mg > Zr > W$. При горении составов, содержащих сплав $Al-Mg$, наблюдается своеобразное явление: сначала из частичек сплава испаряется и в парах сгорает магний и лишь позднее сгорает алюминий.

* K — обеспеченность состава окислителем.

При одинаковом содержании металла двойные смеси $NaNO_3$ с магнием горят быстрее, чем смеси $NaClO_3$ с магнием. Возможно, причиной этого является экзотермическое взаимодействие расплава нитрата с магнием в конденсированной фазе. Значительную роль здесь играет также то обстоятельство, что газовая

Таблица 8.1

	Скорость
	горения
	при атмос
Назначение составов	ферном
	давлении и
	$K > 0,85$,
	мм/с
Осветительные и трас	
сирующие	1—10
Сигнальных огней	1—5
Термитно - зажига	
тельные	1—3
Дымовые	0,5—2

среда в случае нитратов будет состоять из смеси оксидов азота и кислорода, а в случае хлоратов — только из кислорода.

Из смесей, не содержащих в себе металлических горючих, быстро горят многие хлоратные смеси и дымный порошок. В работах А. Ф. Беляева рассматривается влияние серы на скорость горения дымного пороха [11];

имеется также работа Бентура и др. о влиянии на скорость горения пороха различных органических добавок.

Среднюю скорость горения имеют смеси нитрата калия с древесным углем или идитолом.

Данные о скорости горения различных видов составов приведены в табл. 8.1.

Составы с нитратами, не содержащие порошков металлов, горят в большинстве случаев медленно и малоинтенсивно.

Скорость горения некоторых хлоратных и нитратных смесей показана в табл. 8.2.

Таблица 8.2 Скорость горения стехиометрических двойных смесей в мм/с

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

Примечание. К •=0,5 16 мм/0,6; смеси сжигались в картонных трубках диаметром 16 mm

Введение олифы или канифоли в многокомпонентные составы сильно замедляет процесс их горения.

Как видно из табл. 8.2, смеси хлората с серой горят довольно энергично; смеси же нитратов натрия или калия с серой зажигаются с большим трудом и горение их малоустойчиво. Это объясняется тем, что количество тепла, выделяющееся при горении серы, недостаточно для того, чтобы вызвать разложение нитрата и обеспечить прогревание соседних слоев состава.

Легче зажечь составы, содержащие избыток серы и малый процент нитрата натрия (17%); большая часть серы при этом сгорает за счет кислорода воздуха; такие составы нашли применение в народном хозяйстве (см. гл. XXI).

Каталитические добавки

До сего времени не разрешена полностью проблема катализа при горении пиротехнических составов. Имеются работы по исследованию влияния различных каталитических добавок на скорость горения модельных составов ракетного топлива с окислителем — перхлоратом аммония. Известно, что добавка ферроцена во многих случаях ускоряет процесс горения. Выяснено, что при прочих равных условиях ускоряющее действие катализаторов будет тем больше, чем медленнее протекает основной (некатализируемый) процесс горения. Следовательно, наибольшее действие катализаторы будут оказывать на горение низкотемпературных составов; при повышении давления влияние катализатора на скорость горения будет уменьшаться.

Имеются работы по осуществлению горения при атмосферном давлении NH₄ClO₄ и NH₄NO₃ с каталитическими добавками: для первого оказались наиболее эффективными соединения меди, для второго — хроматы и бихроматы щелочных металлов. Введение катализаторов в хлоратные составы увеличивает скорость горения двойных смесей KClO₃+идитол; хлоратные составы с малым процентом горючего (2—4%), не способные к горению, приобретают эту способность при добавлении катализатора (например, MnO₂).

Присадка к алюминию небольшого количества кобальта (~1%) вызывает, по сообщению W. M. Fassel'a, резкое увеличение скорости горения частиц алюминия.

В пиротехнике для двойных смесей используются термины:

нижний и верхний концентрационные пределы, под которыми понимается то наименьшее и наибольшее содержание горючего (в вес. %), при которых смесь способна к горению. Очевидно, эти пределы зависят от внешнего давления и начальной температуры. Наличие катализатора во многих случаях способствует снижению нижнего концентрационного

предела, а также в некоторых случаях может способствовать повышению верхнего концентрационного предела.

Физические факторы

1. Плотность. Влияние плотности на скорость горения состава определяется тем, что с увеличением ее уменьшается возможность проникания горячих газов внутрь состава и тем самым замедляется процесс прогрева и воспламенения глубинных слоев. Особенно сильно сказывается влияние плотности на характере горения фотосмесей: 1 кг фотосмеси в порошкообразном состоянии сгорает в течение десятых долей секунды, а время сгорания такого же количества спрессованной фотосмеси выражается уже десятками секунд.

Большую роль в процессе горения играет газопроницаемость составов; определение газопроницаемости надлежало бы проводить и в условиях повышенной температуры, стремясь по возможности воссоздать реальные условия горения.

Для составов, не содержащих в себе металлического горючего и имеющих более низкую температуру пламени, скорость горения мало изменяется с изменением плотности состава.

Следует заметить, что существуют и такие малогазовые составы, увеличение плотности которых способствует передаче тепла в конденсированной фазе, а потому скорость горения их даже несколько увеличивается с увеличением плотности, установление зависимости скорости горения от плотности в значительной мере может способствовать выяснению вопроса о том, насколько большую роль при горении данного состава играют процессы, протекающие в конденсированной фазе.

2. Измельчение компонентов также в значительной мере влияет на скорость горения. Чем меньше размер частиц горючего, тем больше скорость горения .состава. Плоские частицы порошков металлов, имеющие при равном измельчении большую суммарную поверхность, чем каплеобразные, горят быстрее. Наиболее сильно влияет на скорость горения степень измельчения и форма частиц алюминия. Составы, изготовленные на Al-порошке, горят в несколько раз медленнее, чем составы, изготовленные на Al-пудре. Двумя важными факторами, влияющими на скорость горения пиротехнических составов, являются температура и давление.

3. Температура. С повышением начальной температуры составов скорость их горения увеличивается. Это понятно, так как при более высокой начальной температуре для протекания процесса горения требуется подача меньшего количества тепла из зоны пламени в конденсированную фазу.

Температурный коэффициент скорости горения тем меньше, чем выше температура пламени (температура горения) и чем выше давление, при котором происходит горение. Температурный коэффициент для одного и того же состава при неизменном давлении увеличивается при повышении начальной температуры состава.

Малое значение температурного коэффициента имеют смесевые пороха с окислителем — перхлоратом аммония.

' При повышении начальной температуры состава возрастает, хотя и неоднозначно, температура пламени.

По-видимому, меньший температурный коэффициент имеют вещества, или смеси, обладающие высокой температурой самовоспламенения.

Для вычисления температурного коэффициента а скорости горения используется формула

$$a=(1/u) * (du/dt)$$

Для индивидуальных ВВ а обычно лежит в пределах 3—8-10~3;

при изменении температуры на 1° С скорость их горения изменяется на 0,3—0,8%.

Температурный коэффициент скорости горения пиросоставов меньше, чем у ВВ или баллистических порохов.

В интервале от —30° до +44° С для дымного пороха а равно 0,65-10~3. По нашим измерениям, для дымного пороха в интервале 0—100° С при атмосферном давлении

$$a = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}.$$

Для исследованных в этом отношении пиросоставов а не превышает $3 \cdot 10^{-3}$ (при температуре не выше 100° С). К. К. Андреев [4] дает температурный коэффициент как отношение $u_{100^\circ} / u_{t^\circ}$. Им приводятся значения температурного коэффициента для ряда ВВ и порохов, в том числе для нитроглицериновых порохов — 2,9 и для дымного пороха — 1,15.

Большинство измерений скорости горения пиросоставов - при повышенной температуре проводилось при $t < 150/200^\circ$.

Автором книги было осуществлено сжигание нагретых в электропечи до 850—900° С 40-мм шашек железоалюминиевого термита весом 220—240 г (плотность 2,8 г/см³).

Шашки горячего термита сгорели за 5—6 с, вес шлака был 98—99% от первоначального веса состава; те же шашки при комнатной температуре зажечь не удалось. Теплая (нагретая до 100° С) шашка сгорела за 55 с.

Характер горения горячего и теплого термита мало отличались друг от друга. Увеличилась только, насколько можно было судить по визуальным наблюдениям, яркость свечения.

4. Давление. При большем давлении скорость реакции в газовой фазе больше, и зона высокой температуры придвигается ближе к поверхности конденсированной фазы. Соответственно возрастает и количество тепла, передаваемое в единицу времени из газовой в конденсированную фазу. Поэтому с увеличением внешнего давления скорость горения составов возрастает. Наоборот, в разреженном пространстве составы горят медленнее, чем при атмосферном давлении, а при значительном разрежении часто вообще теряют способность к распространению горения.

Как указывает К. К. Андреев, «существование 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 от газов тепла». Так как скорость теплоотвода по конденсированной фазе не зависит от давления, то при уменьшении последнего теплоприход становится меньше теплоотвода и горение затухает.

Быстрее других теряют способность к горению при понижении давления составы, содержащие большой избыток горючего или составы с трудноокисляемыми горючими.

Для порохов и ВВ зависимость $u=f(p)$ часто выражается формулой

$$u = A + Bp$$

где A , B и v — постоянные величины.

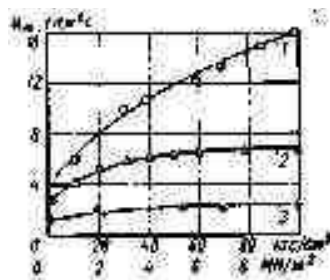


Рис. 8.2. Зависимость скорости горения стехиометрических нитратно-магниевых смесей от давления: 1- $LiNO_3$; 2- $NaNO_3$; 3- KNO_3

Для ряда ВВ К. К. Андреев [84] на основании экспериментальных данных принимает $v=1$. А. Ф. Беляев указывает, что для большинства порохов и ВВ значение v лежит в пределах 0,5—1,0.

Для всех пиротехнических составов показатель степени v (в отличие от ВВ) будет значительно меньше единицы (рис. 8.2).

Известны случаи, когда зависимость $u=f(p)$ с изменением давления существенно меняется, например, для пикрата калия или для дымного пороха. Исходя из этого попытки характеризовать зависимость скорости горения от давления, используя одни и те же значения B и v в широком диапазоне давлений не всегда приводят к правильным результатам.

Малая зависимость скорости горения от давления для какого-либо состава показывает, что в данном случае существенную роль играют экзотермические реакции, протекающие в конденсированной фазе.

Так, для трубочных порохов показатель v тем меньше, чем меньше объем газообразных продуктов горения V_0 на 1 г пороха.

Казалось бы, что для безгазовых составов скорость горения не должна вообще зависеть от внешнего давления. Но опытами А. Ф. Беляева с сотрудниками установлено, что скорость горения алюминиевых и магниевых термитов все же несколько возрастает с повышением давления.

Так, для термитов Fe_2O_3+Al , MnO_2+Al и Cr_2O_3+Mg при увеличении давления с 1 до 150 кгс/см² (0,1—14,7 МН/м²) скорость горения увеличивается в 3—4 раза. Отсюда следует, что

' По данным работы, для флегматизированного добавкой Al_2O_3 термита (Fe_2O_3+2Al) скорость горения не зависит от давления.

при горении этих составов существуют реакции (возможно, реакция окисления алюминия кислородом, образовавшимся при распаде оксида железа), протекающие в газовой фазе или на поверхности раздела фаз. Детальное исследование зависимости скорости горения термита (Fe_2O_3+Al) от давления и дисперсности компонентов имеется в работах. Вместе с тем, эксперимент Беляева показал, что существуют и составы, для которых скорость горения не зависит от давления: термит Cr_2O_3+Al горит с одинаковой скоростью (2,4 мм/с) как при 1 кгс/см², так и при 100 кгс/см² (0,1—10 МН/м²). Из этого, по-видимому, следует сделать вывод, что в данном случае реакция горения от начала до конца протекает в конденсированной фазе.

5. Критический (минимальный) диаметр горения. Теплотери при горении будут тем больше, чем меньше диаметр изделия (трубки). Исходя из этого для каждого состава существует критический диаметр, меньше которого при данных условиях (температура, давление, а также плотность состава) состав не способен к распространению горения.

Для быстрогорящих составов, выделяющих много тепла в единицу времени, критический диаметр весьма мал; так, черный порох (точнее пороховая мякоть) при $p = 1 \text{ кгс/м}^2$ (9,8-Ю4 Н/м²), комнатной температуре в картонной оболочке имеет критический диаметр менее 1 мм.

Для многих магниевых и циркониевых составов значение $d_{\text{крит}}$ выражается в единицах, а иногда и в десятых долях миллиметра.

Для медленногорящих дымовых составов $d_{\text{крит}}$ порядка десятков миллиметров.

Значения $d_{\text{крит}}$ для составов с необычными окислителями:

водой, органическими веществами, сульфатами металлов, имеются в работах [19], [29], [30].

Интенсивность теплообмена с окружающей средой также отражается на скорости горения составов. В узких трубках (малый диаметр изделия) она должна была бы быть несколько меньше, но в них затрудняется отток газов, создается избыточное давление, особенно в случае быстрогорящих составов, и потому практически уменьшение скорости горения не всегда наблюдается.

Величина минимального диаметра трубки, при котором еще возможно устойчивое горение, зависит от целого ряда факторов:

рецепта состава, начальной температуры, давления, материала и толщины стенок трубки и от плотности состава. Как правило, чем больше тепла выделяется при горении состава в единицу времени (т. е. чем быстрее горит состав), тем меньше для него значение минимального (критического) диаметра.

В связи с теплотериями в окружающее пространство следует также рассматривать вопрос о минимально возможной скорости горения составов.

Осуществить при нормальных температуре и давлении процесс горения, имеющий очень малую скорость (например, 0,001 мм/с), невозможно, так как вследствие малого теплоприхода и относительно больших теплотерь в окружающее пространство не удастся создать той разности температур между газовой и конденсированной фазами, которая является одной из самых характерных черт процесса горения.

Одной из самых медленногорящих смесей является смесь из 96% Mn_4NO_3 и 4% древесного угля, горящая при атмосферном давлении и 20° С ($\rho = 0,94 \text{ г/см}^3$) со скоростью $u = 0,08 \text{ мм/с}$. Принимая приближенно объем газов, образующихся при горении, $U_0 = 700 \text{ см}^3/\text{г}$ и температуру горения $T = 900^\circ\text{K}$, получаем скорость течения газов в пламени:

$$u' = 0.008 \cdot 700 \cdot (900/293) = 17 \text{ см/с}.$$

Эта цифра близка к скорости горения самых медленногорящих газовых смесей. Я. Б. Зельдович указывает, что минимально возможная при нормальных условиях скорость горения газовой смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ должна составлять около 2 см/с.

При горении составов, дающих при сгорании большое количество газов, в замкнутом или полузамкнутом пространстве создается большое давление; скорость горения значительно возрастает, и горение может перейти во взрыв. Наиболее часто такое ускорение горения, заканчивающееся взрывом, наблюдается для хлоратных составов, содержащих большое количество (80—90%) хлоратов.

ГЛАВА IX

ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ

Большинство пиросоставов предназначено для равномерного горения, и потому желательно, чтобы они обладали минимальными взрывчатыми свойствами или не имели их вовсе.

Изготовление составов, имеющих высокую чувствительность к удару и трению и вместе с тем обладающих значительной скоростью и силой взрыва, весьма опасный процесс.

Способ изготовления изделий во многом определяется взрывчатыми свойствами составов. От них зависит также, какое количество составов может находиться в мастерской, какие расстояния должны быть установлены между отдельными мастерскими, тип производственных зданий (толщина стен, наличие окон и потолка вышибного типа, размер кабин, необходимость устройства 1 оградительных дворики и т. п.). Выбор аппаратуры (тип, размеры и загрузка мешателей, тип прессов, возможность массово-то прессования изделий и т. п.) во многом определяется взрывчатыми свойствами составов.

Кроме того, необходимо иметь ясное представление об условиях, при которых начавшийся процесс горения пиросоставов может перейти во взрыв.

Для выяснения взрывчатых свойств пиротехнических составов проводят лабораторные испытания, которые существенно отличаются от испытаний взрывчатых веществ.

Испытания В,В проводятся с целью дать характеристику мощности взрыва, сравнить между собой ВВ по эффективности их действия.

Цель испытаний, проводимых с пиротехническими составами,— прежде всего установить отсутствие или наличие у них способности к возникновению и устойчивому распространению взрыва.

1 Ознакомиться с методами исследования процессов взрыва можно в работах [5, 17, 28].

Для того чтобы оградить себя от неожиданных взрывов в производственных условиях, следует при испытаниях взрывчатых свойств составов создавать самые жесткие условия.

Следует заметить, что взрыв в пиротехнических составах, кроме хлоратных смесей и смесей с окислителем $\text{NH}_4\text{C10}_4$, в большинстве случаев возбуждается значительно труднее, чем в обычных вторичных ВВ.

Жесткость условий испытания сводится:

- 1) к употреблению возможно больших зарядов испытуемых составов (не менее 50—100 г) в порошкообразном виде;
- 2) к употреблению мощного инициального импульса (тетри-ловый детонатор — не менее 8 г) ;
- 3) помещению испытуемого заряда в проточную оболочку (железную трубу или еще лучше — в толстостенную свинцовую оболочку).

Эти испытания можно проводить в свинцовом блоке Трауцля, увеличив диаметр его канала до 40 мм. Признаком наличия у состава (навеска 50 г в порошке) способности к возникновению взрыва является значительное (~ 100 см³) расширение канала свинцового блока после испытания.

Испытание способности состава к устойчивому распространению взрыва заключается в подрыве удлиненных зарядов диаметром не менее 40 мм и длиной не менее 150—200 мм. Для создания жестких условий необходимо и здесь применять дополнительный детонатор и прочную оболочку.

Подходящим «свидетелем» того, дойдет ли взрыв до другого конца заряда (или затухнет по пути), может служить свинцовый столбик (диаметром 40 мм), используемый при пробе Гесса, или пластинка из двухмиллиметровой жести.

Для составов, показавших способность к устойчивому распространению взрыва, следует определить скорость распространения взрыва (скорость детонации) по методу Дотриша или используя фоторегистр с зеркальной разверткой. При проведении этих испытаний надо иметь в виду, что способность к возникновению и устойчивому распространению взрыва у большинства составов резко уменьшается с увеличением их плотности. В спрессованных составах взрывчатое разложение возбуждается весьма трудно и будучи вызвано легко и быстро затухает.

Поэтому наиболее опасно работать с пиросоставами тогда, когда они еще находятся в неуплотненном состоянии.

Испытания взрывчатых свойств составов по пробам, принятым для ВВ: проба на бризантность, испытание в блоке Трауцля (в обычном оформлении пробы), являются для пиросоставов малохарактерными и проводить их стоит только в тех случаях, когда имеется уверенность, что данный состав способен к устойчи-

* Поэтому при испытаниях всегда должна быть обеспечена требуемая плотность состава.

вому распространению взрывчатого разложения. Как показали опыты, взрывчатое разложение легко возбуждается и надежно распространяется только в хлоратных составах (содержащих в себе не менее 60% хлоратов) и в смесях с окислителем NH_4ClO_4 , а также в составах, содержащих в себе добавки взрывчатых веществ.

Смеси хлоратов с магнием или алюминием хотя и развивают при взрыве очень высокую температуру, но вместе с тем дают сравнительно небольшое количество газов. Вот отчего эти смеси имеют меньшую силу взрыва, чем смеси хлоратов с органическими горючими.

Для смеси из 69% хлората калия и 31% алюминия при испытании ее на бризантность по пробе Гесса обжатие свинцовых столбиков получилось равным только 7 мм. Следует отметить, что высококалорийные смеси, выделяющие при горении малогазообразных продуктов, при взрыве сильно нагревают контактирующий с ними воздух; давление, создаваемое последним, в некоторых случаях довольно значительно и может привести к разрушению производственных помещений. Взрывчатые свойства некоторых хлоратных смесей приведены в табл. 9.1 и 9.2.

Таблица 9.1 Взрывчатые свойства хлоратных смесей

Состав, %	Расширение в см ³ в блоке Трауцля; количество смеси 10 г	Скорость детонации. м/с
Состав зеленого огня:		
хлорат бария-81 смола-19	155	1600—2000

Таблица 9.2 Взрывчатые свойства смесей хлората калия с различными горючими

Горючее. Содержание его в	составе, %	Испытание в блоке Трауцля		Скорость детонации м/с
		количество смеси, г	расширение, см ³	
Древесная мука	25	10	220	2600
Сахарная пудра	10	13	105	-
Сажа	.. 10	13	160	-
Алюминий	.. 25	10	160	1500*
Древесный уголь	.. 13	-	-	1620 (1,27)
Графит	.. 13	-	-	500 (1,44)
Сера 28	-	-	1600 (1,36)
		-	-	

* Начальный импульс дымный порох в скобках даны значения плотности смесей.

Введение в хлоратные составы большого количества инертных примесей снижает их взрывчатые свойства. Так, дымовые составы, содержащие большие количества малоактивных веществ (NH_4Cl) или органических красителей и сравнительно малое количество KClO_3 (яе более 35—40%), имеют малые взрывчатые свойства. Сильное флегматизирующее действие в хлоратных составах сигнальных огней оказывают также оксалаты или карбонаты щелочноземельных металлов, введенные в количестве 20—30%.

Необходимым (до в отдельности еще недостаточным) условием для возникновения взрыва является образование при реакции разложения значительного количества газов.

Поэтому малогазовые или безгазовые составы обладают минимальными взрывчатыми свойствами или не имеют их вовсе.

Железоалюминиевый термит почти не образует газовой фазы при горении и поэтому яе обладает взрывчатыми свойствами. Искрение и разбрасывание отдельных частиц при горении термита осуществляется за счет находящегося в нем воздуха, который расширяется при повышении температуры.

При горении зажигательных составов, содержащих наряду с термитом нитрат бария, а также органические связующие, образуется некоторое, правда незначительное, количество газа. Составы, содержащие более 50—60% железоалюминиевого термита, не способны к устойчивому распространению взрыва.

Вторым неперменным (но в отдельности тоже недостаточным) условием для возможности возникновения взрыва является высокая экзотемичность реакции.

Весьма вероятно, что взрыв может возникнуть только в том случае, если температура в зоне реакции будет не менее 500—600° С.

Это условие (500—600° С) соблюдается почти для всех составов; исключением являются только некоторые дымовые составы, содержащие 40—50% NH_4Cl .

Третьим условием, определяющим способность системы к возникновению и развитию в ней процессов взрывчатого разложения, является гомогенность системы — свойство, которым пиротехнические составы обладают лишь в весьма относительной степени.

Как отмечается в курсах теории ВВ, твердые взрывчатые смеси, не содержащие проводников детонации — индивидуальных ВВ, всегда малобризантны, и процесс взрыва возбуждается и распространяется в них с большим трудом 2. Примером такой смеси может служить дымяый порох. Пиротехнические составы—

* Здесь имеется в виду газовая фаза не при комнатной температуре, а при температуре данной реакции.

2 Иначе обстоит дело со смешивающимися жидкостями, которые образуют растворы. Тут налицо молекулярная степень дисперсности, и поэтому взрывные волны могут распространяться беспрепятственно.

это смеси твердых веществ. Сильно выраженными взрывчатыми свойствами они могут обладать только при наличии в них проводника взрыва (детонации) — индивидуального вещества, способного к экзотермической реакции саморазложения.

Таким проводником в хлоратных пиросоставах является хлорат калия (разложение которого не требует притока тепла извне), а в смесевых порохах — перхлорат аммония.

Стехиометрическая смесь NH_4ClO_4 с алюминием (35— 40% Al) при испытании в бомбе Трауцля дает расширение большее, чем НГЦ; еще большее расширение (порядка 650— 700 мл) дает смесь $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4 + \text{Al}$ Обе эти смеси (особенно последняя, весьма чувствительны и склонны к переходу горения во взрыв [б].

Перхлорат калия разлагается с крайне малым выделением тепла, и поэтому взрывчатое разложение в составах с KClO_4 возникает и распространяется с большим трудом, чем в хлоратных.

Для разложения нитратов (кроме NH_4NO_3) требуется очень большой приток тепла извне, и потому процесс взрывчатого разложения в нитратных составах возбуждается с большим трудом и, наоборот, легко и быстро затухает.

Для возбуждения взрывчатого разложения в осветительных составах, основой которых является смесь $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$, требуется мощный начальный импульс.

В табл. 9.3 приводятся сравнительные данные о взрывчатых свойствах смесей перхлората калия или нитрата бария с алюминиевой пудрой.

Таблица 9.3

Взрывчатые свойства двойных смесей:

окислитель+алюминиевая пудра

Окислитель и его содержание в составе, %	Расширение в блоке Трауцля, см ⁸ ; количество смеси 10 г	Скорость детонации, м/с
--	---	-------------------------

КС104—66	172	760 (1,2)
Ва (N03)2-71	34	Отказ (1,4)
Примечания: 1- С диаметром 30 мм и длиной 2 триловая шашка (10 г). 2. В скобках указана п	корость детонации "определи 50 мм: начальный импульс— плотность состава.	лась в железных трубах капсюль- детонатор № 8+те-

Несколько легче возникает процесс взрывчатого разложения в нитратных осветительных составах, содержащих магний, но скорость взрывчатого разложения их не превышает в большинстве случаев 1000 м/с. Скорость взрывчатого разложения дымного пороха, который тоже можно рассматривать как нитратную пиротехническую смесь, не превышает 400 м/с.

Взрывчатое разложение неуплотняемых двойных смесей нитратов с магнием или сплавом Al—Mg, если смеси эти взяты в сколько-нибудь значительных количествах (более 50—100 г), возникает легко не только от взрывного импульса (капсюль-детонатор), но и от огневого импульса (дымный порох, стопин)

Вследствие этого подобные смеси следует считать весьма опасными и обращаться с ними надо с большой осторожностью

В связи с этим полезно заметить, что высокая температура горения благоприятствует переходу горения во взрыв как в случае пироксоставов, так и в случае ВВ

Известно, что горячие газы, проникая в поры заряда, воспламеняют частицы его тем легче, чем выше их (газов) температура. При этом увеличение поверхности горения и связанное с ним повышение давления приводят к образованию детонационной волны. Большая склонность к переходу горения во взрыв у тэна и гексогена по сравнению с другими вторичными ВВ объясняется именно их высокой температурой горения. Горение хлорноокислого аммония не переходит во взрыв в тех условиях, когда это наблюдается в случае тэна. Но если добавить к хлорноокислому аммонiu яемного тонкодисперсного алюминия, то горение такой смеси легко переходит во взрыв. Влияние алюминия заключается в повышении температуры продуктов горения, проникая в пористый порошок, более горячие газы легче воспламеняют его частицы.

Рассмотрим теперь поведение составов при действии на них различных видов начальных импульсов. Удар (или трение), приходящийся на отдельный участок поверхности состава при отсутствии условий, способствующих повышению давления, вызывает часто только местный взрыв состава, остальная масса его сгорает нормально, как при воздействии обычного теплового импульса.

Попадание в пиротехнические изделия пули, сохранившей еще значительную скорость, может вызвать во многих случаях его пламенение, а в том случае, когда состав находится в прочной оболочке, иногда и взрыв состава.

В замкнутом пространстве (например, вспышка при прессовании) и во всех тех случаях, когда состав заключен в прочную металлическую оболочку, нарастание давления вызывает увеличение скорости горения, и процесс во многих случаях заканчивается взрывом даже при употреблении в качестве начального импульса обычных огневых средств.

Такое же нарастание давления, вызывающее переход горения во взрыв, возникает в некоторых случаях при одновременном сжигании большого количества (порядка нескольких кг) порошкообразных быстрогорящих составов

Часто для выяснения возможности перехода горения в замкнутом объеме во взрыв используется проба, разработанная К К Андреевым Прочная и замкнутая со всех сторон железная трубка (длиной 200 мм и внутренним диаметром 40 мм) частично заполняется испытуемым веществом или смесью (50 г) Образец поджигается шашечкой воспламенительного состава, процесс горения в котором возбуждается тонкой провололочкой, накаливаемой электротокотом Дробление трубки на большое число осколков (пять — шесть и более) указывает на то, что горение переходит во взрыв (рис 9 1)

При желании это испытание может быть дополнено взвешиванием осколков и вычислением среднего веса осколка

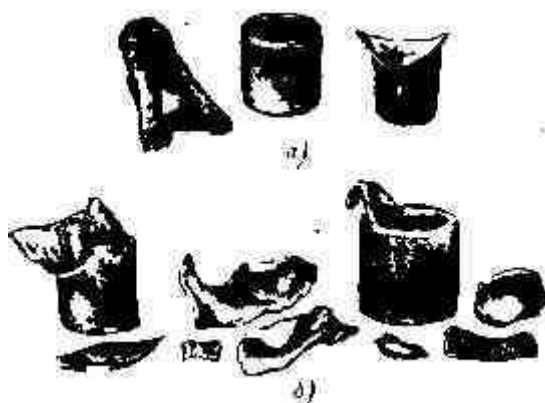


Рис. 9.1. Характер деформации трубки К К Андреева при горении (а) и при переходе горения во взрыв (б)

К К Андреевым с сотрудниками разработано также испытание на способность к переходу горения во взрыв сжиганием в манометрической бомбе маленьких зарядов, запрессованных в плексигласовых стаканчиках (инициатор — дымный порох, изменение давления фиксируется на пленке осциллографа)

Этот метод дает возможность по характеру манометрической кривой проследить за всем течением процесса, в то время как при работе с трубкой Андреева фиксируются лишь конечные результаты испытания

Недостатками этого нового метода, по нашему мнению, являются малая навеска (несколько граммов) испытуемого вещества и то, что заряд горит только с торца Это до известной степени отдаляет условия испытания от тех условий, при которых на практике может происходить горение ВВ (или пиросоставов)

В некоторых случаях интересно проследить поведение состава при его горении в полузамкнутом объеме, т е при сильном ограничении возможности оттока газов

Для этой цели могут быть использованы железные трубки К. К. Андреева п,ри условии, что в стальном диске, закрывающем один из торцов трубки, предварительно высверливается сквозное отверстие соответствующего диаметра (от 2 до 12 мм).

Та же цель выяснения поведения пиросостава при горении в полузамкнутом объеме преследуется и при испытании в блоке Трауцля с применением в качестве начального импульса бикфордова шнура или небольшого заряда дымного пороха.

Как видно из табл. 9.4, в случае огневого импульса расширение в блоке Трауцля получается равным примерно 50% от нормального, а для малочувствительных нитратных составов в этом случае вообще горение во взрыв не переходит.

Таблица 9.4.

**Расширение в блоке Трауцля в см³ в зависимости от начального импульса;
количество состава 20 г**

Состав (неспрессованный), %	Биьфирдов шнур	Капсюль-детонатор № 8
Перхлорат калия — 85 Древесный уголь — 15	198	318
Перхлорат калия — 59 Магний — 41	49	88
Нитрат бария — 89 Идитол — 11	0	120
Тротил спрессованный (для сравнения)	—	718

Отдельные компоненты. Следует отметить, что в некоторых случаях опасность взрыва не исключена и при обращении с отдельными компонентами.

Так, например, взрыв может последовать при наличии в воздухе больших концентраций пыли алюминиевой пудры, тонких порошков магния, сплава Al—Mg, порошков циркония, титана, а также пыли других горючих веществ, например угля, углеводов, порошков смол и т. п. (подробнее см. работы [27, 61]). Найдено, в частности, что нижний предел взрывчатости алюминиевой пудры (дисперсность 0,1—0,3 мкм) соответствует ее содержанию 40 г в 1 м³ воздуха, а магниевого порошка — 25 г/м³.

В монографии [61] для различных ортов порошков алюминия, магния и сплава Al—Mg приводятся следующие значения нижнего концентрационного предела (г/м³): ПА—120, ПП-4—80, ПАК-4 — 45, Mg — 20, ПАМ — 30.

Взрывчатыми свойствами при определенных условиях обладают смоченные водой порошки многих металлов. Реакции магния или алюминия с водой протекают с очень большим выделением тепла и значительного количества газов:

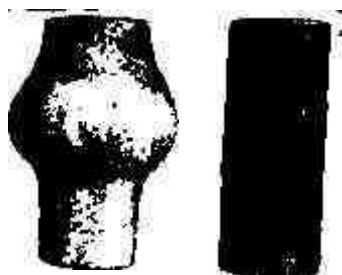
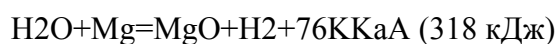


Рис 9 2 Толстостенный свинцовый цилиндр до (справа) и после взрыва в нем 50 г стехиометрической смеси H₂O+Mg, инициатор — капсюль-детонатор № 8

В пересчете это дает 1,82 ккал/г (7,54 кДж/г) смеси реагирующих веществ; количество газа равно 530 см³/г. Таким образом, имеются в наличии необходимые условия для возникновения взрыва. Взрыв этот был осуществлен при применении в качестве начального импульса капсюля-детонатора № 8 (рис. 9.2).

Однако отсутствие молекулярного соприкосновения между частицами окислителя (воды) и горючего, т. е. неомогенность смеси, приводит к тому, что смесь, обладая

способностью к возникновению взрыва, вместе с тем, как показал эксперимент, не обладает способностью к его устойчивому распространению.

Взрыв отдельного компонента — хлората калия, имеющий большую разрушительную силу, может произойти только в том случае, если в нем имеются значительные примеси горючих веществ (более 1%).

Количество тепла, выделяющееся при распаде чистой соли (без примесей), имеющей комнатную температуру, составляет —0,08 ккал/г (0,34 кДж/г); поэтому, если при очень мощном начальном импульсе и произойдет взрывчатое разложение КСЮз, то все же разрушительное действие взрыва будет незначительно.

Известно, что древесина, нагретая до 350—400°, способна к экзотермическому процессу разложения.

Углеводы могут экзотермически разлагаться, образуя углерод и воду. Для полиформальдегида это разложение

$1/n(\text{CH}_2\text{O})_n = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ жидк + 26 ккал (109 кДж) сопровождается выделением 0,86 ккал/г (3,60 кДж/г), что составляет около 80% теплоты взрыва ТНТ.

Сильная взрывчатость пыли углеводов (муки, сахара) общеизвестна. В 1962 г. появилось сообщение о взрывчатости сахара как такового без каких-либо добавок и без контакта с воздухом при воздействии на сахар сверхвысоких давлений.

ГЛАВА X

ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СОСТАВОВ

При хранении пиротехнических изделий в составах происходят физические и химические изменения. Они в некоторых случаях настолько существенны, что изделия становятся не годными для употребления, а иногда даже и опасными в обращении. Поэтому в каждом отдельном случае следует установить характер изменений в составе, а также влияние, оказываемое различными факторами на скорость процессов разложения.

В результате исследований устанавливаются необходимые условия и допустимые сроки хранения отдельных видов пиротехнических изделий.

§ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Физические изменения в составах чаще всего обуславливаются их увлажнением. При этом происходит частичное растворение компонентов состава, изменение плотности и формы спрессованного заряда.

Реже причиной деформации заряда (факела или звездки) являются механические воздействия или изменения температуры окружающей среды.

Особо следует отметить изменения в составе, обуславливаемые возгонкой его летучих компонентов (например, нафталина, гексахлорэтана и др.).

Гигроскопичность состава зависит в основном от гигроскопичности его компонентов, а также от плотности и состояния поверхности состава, подверженной действию влажного воздуха. Составы в спрессованном состоянии притягивают влагу из воздуха медленнее, чем

взятые в виде порошка. Гигроскопичность состава при сохранении прочих условий увеличивается с увеличением степени измельчения его компонентов.

Для предохранения состава от поглощения им влаги из воздуха в тех случаях, когда почему-либо невозможна полная герметизация изделия, частицы состава (или частицы входящих в него отдельных компонентов) покрывают защитной пленкой из какого-либо пластичного органического вещества. Часто употребляют для этого минеральные масла, стеарин и стеараты различных металлов, парафин, лаки на основе различных искусственных и естественных смол, олифу и др.

Защитное действие смол особенно сильно при введении их в состав в виде лаков; в сухом виде (в порошке) смолы значительно хуже предохраняют состав от влаги.

§ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Они могут быть весьма разнообразными, что является следствием чрезвычайно большого ассортимента употребляемых для их производства компонентов. Но все же можно установить некоторые общие положения (.см. ниже).

Составы, содержащие порошки магния или алюминия и неорганические окислители

Разложение этих составов при наличии влаги начинается с коррозии порошков металлов:



Рис. 10.1. Повышение температуры порошков магния (1) и алюминия (2) при добавлении к ним воды

Взаимодействие магния с водой протекает гораздо энергичнее, чем в случае алюминия. Пленка оксида магния является пористой, непрочной и недостаточно защищает металл от коррозии. Алюминиевый порошок (или пудра) обычно окисляется только с поверхности, а от более глубокого окисления алюминий предохраняет плотная оксидная пленка.

На рис. 10.1 приведен график, показывающий изменение температуры во времени, происходящее при добавлении к магниевому или алюминиевому порошку 10% воды.

При сильном увлажнении двойных смесей окислителей (например, нитратов) с порошками этих металлов может произойти разогрев состава; если масса его велика (килограммы или состав химически не стоек (см. ниже), то может произойти его самовоспламенение.

Коррозия порошков металлов подчиняется тем же закономерностям, что и коррозия монолитных металлов, но протекает гораздо интенсивнее вследствие очень большой удельной поверхности порошков.

Общеизвестно, что коррозия магния протекает интенсивно в кислой среде, в щелочных же растворах магний устойчив. Объясняется это свойствами оксидной пленки магния, легко растворяющейся в кислотах и нерастворяющейся в щелочах.

Оксидная пленка алюминия растворяется как в кислотах, так и в щелочах. Особенностью алюминия является его интенсивная коррозия в сильнощелочной среде.

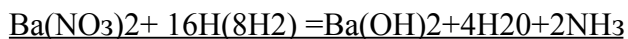
Если окислители, присутствующие в составе, увлажняясь, создают кислую или щелочную среду, то очевидно, это будет отражаться на интенсивности коррозии порошка металла.

Водород, образующийся при коррозии металлов, восстанавливает окислители — нитраты до аммиака.

Так, реакция разложения увлажненной смеси $Ba(NO_3)_2 + M$ может быть выражена уравнением



+



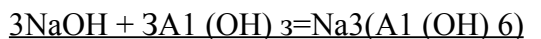
В данном случае продукты разложения, в том числе и $Ba(OH)_2$, создают в увлажненном составе щелочную среду и это замедляет дальнейшую коррозию магния.

Многолетний опыт показал, что составы, содержащие магний и нитраты щелочноземельных или щелочных металлов, устойчивы при хранении, особенно в том случае, если они содержат в себе несколько процентов органического связующего.

Реакция разложения увлажненной смеси $NaNO_3 + Al$ может быть выражена уравнениями



+



В этом случае образующийся в результате разложения состава раствор едкого натра значительно ускоряет коррозию алюминиевого порошка. Смесь $NaNO_3 + Al$ обладает малой химической стойкостью и может быть использована только при условии ее защиты от влаги воздуха жирными добавками или герметизацией изделия.

Стойкость нитратных составов, содержащих порошки металлов, сильно зависит от гигроскопичности окислителя. Отсюда следует, что при одинаковых условиях хранения наименьшие химические изменения будут происходить в составах, содержащих наименее гигроскопичную соль — нитрат бария.

Составы, содержащие алюминий, за исключением смесей с нитратами щелочных металлов, являются более химически стойкими, чем соответствующие составы с магниевым порошком. Это справедливо даже при употреблении крупного магниевых порошка и тонко измельченной алюминиевой пудры.

Как было уже сказано ранее, наличие органического связующего затрудняет доступ влаги к частицам состава. Поэтому осветительные и трассирующие составы с органическими связующими будут более химически стойкими, чем соответствующие им двойные смеси окислитель — металл, т. е. фотосмеси.

Добавление серы к смесям нитрата бария с алюминиевой пудрой (или порошком) не понижает их химической стойкости. По литературным данным, алюминий не реагирует даже с расплавленной серой. Смеси, содержащие нитрат бария, алюминий и серу, являются весьма стойкими при хранении.

Смеси серы с магнием химически не стойки.

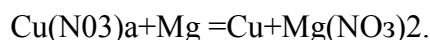
Известно влияние больших давлений на способность твердых тел к взаимному соединению; при давлении порядка нескольких тысяч кгс/см² (сотен МН/м²) сера способна соединяться с многими металлами при комнатной температуре. При увлажнении смеси магния с серой, в которой уже содержится MgS, протекает реакция



Смеси, содержащие одновременно магниевый и алюминиевый порошки, более чувствительны к воздействию влаги, чем аналогичные составы с одним из названных выше металлов. Так, при увлажнении водой состав, содержащий порошки обоих металлов, разогревается значительно сильнее состава с одним магнием. Это объясняется тем, что во влажном составе образуются микро-гальванические пары, наличие которых значительно ускоряет коррозию магния.

Составы, содержащие порошки сплава AlMg, значительно более химически стойки, чем те же составы, содержащие смесь порошков этих двух металлов. Это объясняется тем, что частицы сплава покрыты плотной защитной пленкой оксида алюминия.

Смеси нитратов тяжелых металлов Cu(NO₃)₂ или Pb(NO₃)₂ с магнием при увлажнении химически нестойки вследствие протекания реакций вытеснения, например



Относительно смеси Pb(NO₃)₂ + Al имеются указания, что в данном случае алюминий покрывается слоем основного нитрата свинца, который предохраняет его от дальнейшего воздействия раствора.

Хлораты смеси с порошками -металлов. Смеси хлората калия с магниевым порошком в условиях повышенной влажности показывают значительные химические изменения и не могут быть рекомендованы для длительного хранения.

Возможно, что быстрое окисление магния в смеси с KClO₃ в значительной мере происходит за счет каталитического действия окислителя.

* Эта смесь при значительном увлажнении самовоспламеняется.

Смесь хлората калия с алюминием является значительно более химически устойчивой, чем смесь его с магнием

Смеси металлических порошков с перманганатом калия, по литературным данным, обладают малой химической стойкостью

Смеси перекиси бария с порошками металлов При соприкосновении безводной перекиси бария с водой она гидратируется, образуя BaO₂·8H₂O. Взятая в отдельности перекись бария при комнатной температуре разлагается водой лишь в очень небольшой степени, при 0° С константа равновесия реакции в растворе



составляет $L = 18 \cdot 10^{-12}$

В том случае, когда влажная перекись бария смешана с алюминиевым порошком, ионы OH^- расходятся на взаимодействие с оксидной пленкой на алюминии, равновесие реакции смещается вправо, и разложение состава протекает весьма энергично

Опыты показали, что при увлажнении смеси $\text{BaO}_2 + \text{Al}$ температура ее повышается в зависимости от взятого сорта алюминия на $60\text{—}100^\circ\text{C}$

Железоалюминиевый термит и термитные составы являются весьма химически стойкими. Для изготовления термитных составов употребляется очень крупный алюминиевый порошок, не корродирующий в обычных условиях при его увлажнении.

Влияние солей аммония. Добавление в составы, содержащие магний, солей аммония нежелательно, так как они весьма гигроскопичны, а водные растворы солей сильных кислот вследствие гидролиза имеют кислую реакцию (например, 10%-ный раствор NH_4Cl имеет $\text{pH} \approx 5$).

Образующиеся при гидролизе солей кислоты реагируют с оксидной пленкой, покрывающей частицы порошка металла, а освобожденный от оксидной пленки магний интенсивно корродирует в кислом растворе. Возможно, что в растворе NH_4NO_3 коррозия магния будет протекать медленнее, чем в растворе NH_4Cl , так как ион Cl^- является стимулятором коррозии.

Коррозия алюминиевого порошка лишь немного ускоряется при введении в составы солей аммония. В опытах с алюминиевыми стружками, залитыми концентрированным раствором NH_4NO_3 , наблюдалось при 20°C очень медленное выделение газа, при 60°C выделялось более $1\text{ см}^3/\text{ч}$, газ содержал $6\text{—}13\%$ H_2 и $45\text{—}60\%$ N_2O .

Следует также избегать введения в составы, содержащие порошки металлов и в особенности магний, всех тех солей, водные растворы которых вследствие гидролиза имеют кислую реакцию.

В водном растворе хлорида калия (нейтральная реакция) коррозия магния идет несколько быстрее, чем в воде, но во много раз медленнее, чем в растворах солей аммония [122].

Коррозия алюминиевого порошка сильно ускоряется в присутствии меди и особенно ртути, а также в присутствии растворимых солей этих металлов, а потому добавление их в составы совершенно недопустимо.

В спрессованных составах, компоненты которых теснее соприкасаются между собой, химические изменения в некоторых случаях протекают быстрее, чем в порошкообразных составах, несмотря на то, что составы в порошке более гигроскопичны.

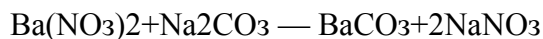
По вопросам коррозии металлов (в том числе и металлических порошков) могут быть рекомендованы монографии [87], [102].

Составы, содержащие порошок железа, в большинстве случаев являются химически нестойкими, так как процесс коррозии железа в присутствии влаги протекает весьма быстро. В фейерверочных составах с железными опилками последние перед изготовлением состава подвергают операции воронения — обработке горячим льняным маслом.

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 в воде соли, способные реагировать между собой с образованием осадка.

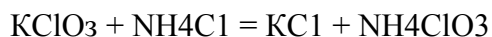
Обменные реакции. Примерами такой нежелательной комбинации солей могут служить составы желтого огня, в которые входят смеси нитрата бария с серноокислым, углекислым или щавелевоокислым натрием. При увлажнении таких смесей происходят обменные реакции с образованием труднорастворимых бариевых солей, например



Образование гигроскопичной соли NaNO_3 обуславливает дальнейшее увлажнение состава и в образующемся растворе реакция может пройти почти полностью

Составы сигнальных огней, не содержащие порошков металлов и гигроскопичных солей (а также смесей солей, способных к двойному обмену), не претерпевают обычно при хранении существенных химических и физических изменений. Например, состав красного огня хлорат калия — карбонат стронция — смола, весьма стоек при хранении

Составы сигнальных дымов, содержащие хлорат калия, углеводы и какой-либо органический краситель, являются довольно гигроскопичными, но не претерпевают в процессе хранения существенных химических изменений. То же наблюдается во многих случаях и для составов маскирующих дымов, не содержащих порошок металлов. Образование нестойкой соли — хлората аммония. При увлажнении составов, содержащих наряду с хлоратом калия дымообразующее вещество — хлористый аммоний, теоретически возможно протекание обменной реакции



с образованием хлората аммония, способного к саморазложению уже при небольшом повышении температуры (30—60° С). Тем не менее практика показывает, что составы маскирующих дымов, содержащие наряду с хлоратом калия и хлористым аммонием большое количество нафталина или технического антрацена, являются довольно устойчивыми при хранении; случаев самовозгорания дымовых смесей, подобных смеси Ершова, до настоящего времени не наблюдалось.

Ввиду опасности протекания обменной реакции с образованием хлората аммония недопустимо введение в хлоратные составы нитрата аммония. Совместное применение нитрата аммония и хлоратов запрещено и во взрывчатых смесях. Согласно литературным данным, смесь хлората калия со стехиометрическим количеством нитрата аммония взрывается уже при 120° С.

Нестойкие смеси хлоратов с серой. Эти смеси не употребляются для снаряжения изделий, предназначенных для длительного хранения. Особенно велика возможность самовоспламенения смесей $\text{KClO}_3 + \text{S}$ в тех случаях, когда сера содержит следы серной кислоты. Введение в такие смеси добавки мела — CaCO_3 , нейтрализующего кислоту, снижает вероятность самовоспламенения, но, по-видимому, не исключает ее полностью.

Смесь глицерина с порошком перманганата калия самовоспламеняется через 10—20 с после смешения компонентов.

Смесь хлората калия с красным фосфором, как уже указывалось, настолько чувствительна, что взрывает уже при легком растирании ее резиновой пробкой. При весьма осторожном изготовлении этой смеси самовоспламенение может последовать спустя непродолжительное время без какого бы то ни было внешнего воздействия. Окисление красного фосфора (окислителем или кислородом воздуха) значительно замедляется при обработке частиц его идиоловым лаком.

§ 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Предварительная оценка стойкости вновь создаваемых п.иро-составов получила название пробы на совместимость компонентов. В некоторых случаях для этой цели может быть использована описанная ранее проба на смачивание водой.

Дальнейшие испытания являются значительно более трудоемким, но дают уже количественную оценку стойкости пиросоставов.

При обычных условиях хранения изделий, т. е. при влажности воздуха не более 80% и температуре, отвечающей климату данной местности (имеется в виду сухой неотапливаемый склад), увлажнение составов протекает весьма медленно.

Заметные химические изменения при хранении стойких составов в таких условиях происходят только по прошествии ряда лет. Для того чтобы искусственно вызвать в лаборатории эти изменения за сравнительно короткий промежуток времени, состав хранят в течение определенного времени при повышенной влажности, а иногда одновременно и при повышенной температуре.

Под термином «проба на химическую стойкость» обычно понимают выдерживание состава в искусственно созданных «жестких» условиях и изучение происшедших в нем изменений (путем взвешивания, химического анализа, измерения давления газов над составом и т. п.).

Установить с большой точностью зависимость изменений, происходящих в составах, от условий хранения трудно.

Сомнительно, чтобы можно было указать заранее, через какой промежуток времени при хранении изделий в обычных складских условиях в составах произойдут те изменения, которые при испытании по «пробе на химическую стойкость» произошли в лаборатории в течение гораздо более короткого промежутка времени.

Во многих случаях химические изменения, обнаруженные в составе после его испытания «по пробе», сравнивают с изменениями, происшедшими при испытании по той же «пробе» в химически стойком составе. Исследуемый состав признается химически стойким и пускается в производство, если данные испытаний не превышают изменений химически стойкого 'состава, т. е. состава, уже проверенного на практике.

Однако окончательное суждение о химической стойкости составов желательно получить на основании наблюдений за изменениями, происходящими при долговременном хранении снаряженных ими изделий в реальных условиях.

Гигроскопичность составов определяется в гигростатах, т. е. приборах, в которых сохраняется постоянной определенная влажность воздуха. Часто для этой цели используется эксикатор, на дно которого налита вода или насыщенный раствор соли. Испытуемый состав в открытых бюксах или маленьких кристаллизаторах помещают на подставку эксикатора.

Существенный недостаток такого устройства состоит в том, что при изменении температуры окружающей среды давление водяного пара внутри прибора может изменяться в довольно широких пределах, а неизменной фактически остается только относительная влажность. Испытание это будет более совершенным, если эксикатор поместить в термостат.

Для создания определенной влажности воздуха на дно эксикатора наливают разбавленные растворы серной кислоты или растворы солей.

Над 10%-ным раствором H_2SO_4 при $20^\circ C$ создается 95%-ная относительная влажность, над насыщенным раствором KNO_3 — 92,5%-ная влажность, над насыщенным раствором $NaCl$ —77,5%-ная влажность. Испытание чаще проводят с прессованными составами, а в некоторых случаях помещают в термостаты и целиком снаряженные мелкие пиротехнические изделия.

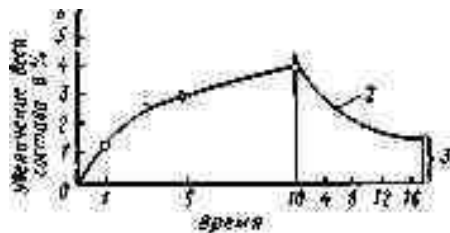


Рис. 10.2. Изменение состава в весе при выдержке его при повышенной влажности и последующем высушивании:

1—время выдержки состава в гигростате в сутках при $20^\circ C$;
2—время высушивания состава в часах при $40\text{—}45^\circ C$; 3
—остаточный привес

Во время испытания состав периодически взвешивают. Общая продолжительность испытания в том случае, если оно проводится при комнатной температуре ($20^\circ C$), составляет обычно не менее 30 суток.

По окончании опыта следует вычертить график (рис.10.2), показывающий изменение состава в весе.

Следует заметить, что испытание составов при повышенной влажности нельзя назвать только испытанием гигроскопичности, так как по данному методу одновременно определяется ряд параметров, характеризующих собой химическую стойкость состава.

Химическая стойкость. При испытании на химическую стойкость составы часто разделяют на три категории, а именно:

- 1) содержащие порошки металлов и неорганические окислители;
- 2) содержащие порошки металлов и органические окислители (хлорорганические соединения);
- 3) не содержащие порошков металлов.

В большинстве применяемых в настоящее время методов испытания в той или иной форме предусмотрено воздействие влаги на пиросостав.

Обычно составы выдерживают в эксикаторах при повышенной относительной влажности в течение не менее чем 30 суток. Выемку состава (взятие пробы) производят через 10, 20 и 30 суток. Если в испытуемых составах имеется порошок металла (Mg или Al), то во взятых пробах определяют изменение активности металла; изменение активности металла при испытании состава является основной характеристикой для оценки его химической стойкости.

Порошки металлов при окислении их увеличиваются в весе, поэтому состав, подвергшийся действию влаги, после высушивания обычно не восстанавливает своего первоначального веса. Для того чтобы определить стойкость составов (осветительных и др.), содержащих порошки металлов, следует знать, насколько увеличиваются они в весе (остаточный привес) после испытания (см. рис. 10.2).

Вместе с тем необходимо отметить, что остаточный привес не может быть мерилем для оценки химической стойкости пиросоставов в том случае, если в них содержатся летучие компоненты.

Давление, создаваемое газообразными продуктами разложения увлажненного состава, измеряется сравнительно редко; этот метод контроля химической стойкости не считается надежным, так как водород, выделяющийся при разложении многих составов, может частично расходоваться на восстановление окислителей (нитратов и др.).

Полный анализ составов при испытании их на химическую стойкость проводится редко, так как на это требуется много времени.

§ 4. ДОПУСТИМЫЕ СРОКИ ХРАНЕНИЯ

Увлажнение составов приводит обычно к снижению специального эффекта. Влажные составы при горении развивают более низкую температуру, излучают меньшее количество света. Снижение «активности» металлов вследствие процессов разложения составов приводит к таким же результатам.

Для пиротехнических изделий устанавливаются максимально допустимые сроки хранения. Эти сроки, в зависимости от рецепта состава и степени герметичности изделия, могут изменяться от одного-двух до нескольких десятков лет.

Нормальным сроком хранения изделий считается 10 лет и более.

К наиболее стойким следует отнести составы сигнальных огней, не содержащие порошка 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 снижает их химическую стойкость и уменьшает сроки хранения содержащих их изделий.

При полной герметичности изделий сроки их хранения могут быть в большинстве случаев весьма значительными.

В отдельных случаях по истечении срока хранения пиротехнические изделия могут подвергаться испытаниям на эффективность действия и на химическую стойкость состава. При удовлетворительных результатах испытаний срок хранения изделий может быть продлен.

Часть вторая

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

ГЛАВА XI

ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

§ 1. ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ И СРЕДСТВА

При современном состоянии боевой техники неизмеримо возросло значение действий войск ночью. Ночная темнота, хотя и затрудняет ведение наступательных и оборонительных операций, но позволяет тем не менее более безопасно, чем днем, сосредоточивать силы и средства для атаки или для обороны, а также способствует нанесению внезапного удара по противнику.

Операции в ночных условиях широко практиковались всеми воюющими державами во второй мировой войне. Военно-воздушные силы США в агрессивной войне во Вьетнаме более 30 процентов налетов совершали ночью, главным образом по объектам, имеющим сильную противовоздушную оборону [57].

Для обеспечения боевых действий ночью используются средства сигнализации и искусственного освещения поля боя, аппаратура ночного видения (инфракрасная техника) и радиотехнические средства, предназначенные для обнаружения противника, его техники и наблюдения за полем боя.

Основными средствами освещения поля боя являются прожекторы, осветительные артиллерийские снаряды и авиабомбы (САБ), а также общевойсковые осветительные средства.

В настоящей главе рассматриваются также пиротехнические источники инфракрасного излучения, которые используются для решения некоторых боевых задач в ночных условиях.

Пиротехнические осветительные средства по сравнению с прожекторами имеют следующие преимущества: простота в обращении, быстрота приведения в действие, внезапность действия, возможность применения их на значительно больших, чем прожекторы, расстояниях, отсутствие громоздких электрических генераторов.

Пиротехнические осветительные средства могут использоваться при разведке и наблюдении, бомбометании с самолетов, для целеуказания и для многих других целей.

Осветительные средства должны давать максимальную силу света в течение заданного промежутка времени. Минимальные освещенность и время освещения, необходимые для ориентировки на местности, составляют 1—2 лк и 5—6 с. Для получения отчетливого представления о расположении войсковых частей и огневых средств противника требуется время освещения не менее 10 с.

При проведении каких-либо операций продолжительность освещения должна быть значительно больше; например, при ночном бомбометании с использованием САБ время освещения должно быть не меньше 4—5 мин.

Основными требованиями, предъявляемыми к осветительным средствам, являются сила света и время горения. В зависимости от назначения боеприпасов эти требования могут изменяться в довольно широких пределах. Кроме этого, задаются ограничения по размеру и весу боеприпасов, иногда указывается необходимый спектральный состав излучения пламени.

Классификация осветительных средств и составов

В армиях капиталистических стран осветительные средства подразделяют следующим образом.

1. Средства артиллерия — снаряды (ОС) и мины (ОМ), реактивные осветительные снаряды (РОС);

2. Средства авиации — авиабомбы (САБ), посадочные осветительные авиабомбы и факелы.

3. Общевоинские средства — осветительные патроны (ОП), выстреливаемые из пистолета-ракетницы (26 мм и др.), и реактивные; осветительные бомбы (бураки), выстреливаемые из специальной мортиры, и осветительные гранаты, выстреливаемые из винтовочной мортирки или специального гранатомета.

4. Инженерные осветительные мины.

В зависимости от конструкции эти средства бывают парашютные и беспарашютные. В беспарашютных средствах время свечения ограничивается временем свободного падения звездки или факела и обычно не превышает 20—25 с.

Осветительные элементы, снабженные парашютом, снижаются значительно медленнее, и потому их время горения может быть во много раз больше.

Осветительные составы делятся на быстро и медленногорящие. Первые, имеющие скорость горения 10 мм/с и больше, применяют обычно в относительно мелких изделиях (звездки для пистолетных патронов и винтовочных гранат). Эти составы имеют большую силу света с единицы горячей поверхности, чем медленногорящие составы.

Для крупных изделий (факелы авиабомб, снарядов и мин), где время горения исчисляется минутами, пользуются обычно медленногорящими составами, имеющими скорость горения 1—2 мм/с.

Осветительные составы могут быть также подразделены на твердые и пластичные или гелеобразные.

Практическое применение получили пока только твердые осветительные составы, получаемые либо прессованием порошкообразной смеси компонентов, либо самоотверждающиеся (при нормальной или повышенной температуре).

§ 2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСТРОЙСТВЕ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ

Средства артиллерии

Бес парашютный осветительный снаряд по устройству сходен с зажигательным термитно-сегментным снарядом (см. рис. 15.8), в котором вместо зажигательных элементов имеется до 1,6 осветительных элементов (по 3—4 в каждом ряду). Осветительный элемент — это стальная оболочка в форме сегмента, в которую запрессованы осветительный и воспламенительный составы. Воспламенение элементов и вышибного заряда обеспечивается мощным лучом огня дистанционной трубки.

Время горения элементов в зависимость от калибра снаряда (76—122 мм) составляет 15—25 с, сила света одного элемента 20—40 тыс. . Преимуществами беспарашютных снарядов по сравнению с парашютными являются: простота конструкций, большой коэффициент заполнения камеры составом, большая суммарная поверхность горения, а следовательно, и большая суммарная сила света, незначительный относительный расход горящих элементов ветром в сторону от освещаемой цели.

Основным недостатком беспарашютных снарядов является большая скорость падения элементов (до 50 м/с), из-за чего для обеспечения освещения в течение 20—25 с приходится вскрывать снаряд на высоте 800—1000 м. Это приводит к тому, что освещенность местности в начале горения элементов получается небольшой, а затем

быстро увеличивается по мере приближения элементов к земле. Предлагались и испытывались различные тормозные устройства для замедления падения горящих элементов, однако практического применения они не получили.

Большое распространение получили парашютные осветительные снаряды (ПОС) с выбрасыванием осветительного факела с парашютом через донную часть в направлении, обратном полету снаряда (рис. 11.1). При полете снаряда газы вышибного заряда выбрасывают и воспламеняют факел. Факел и парашют помещены каждый в отдельности в тару стальных полу-

1 св=1 кандела (кд), от англ. Candle—свеча.

цилиндров, защищающих их от повреждения в момент выстрела и при выбрасывании из корпуса снаряда. По вылете из корпуса полуцилиндры расходятся в стороны и освобождают факел и парашют. При поступательном движении факел натягивает стропы, парашют наполняется и горящий факел опускается к земле со скоростью 10—15 м/с.

Для предотвращения скручивания строп парашют прикрепляется к факелу при помощи вращающегося на шарикоподшипниках вертлюга.

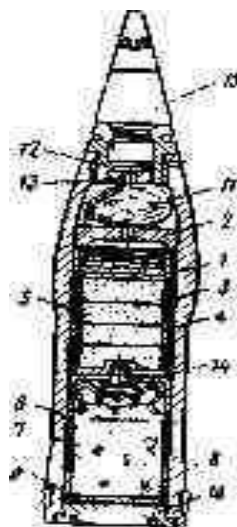


Рис. 11.1. 122-мм осветительный парашютный снаряд:

1—корпус; 2—верхняя диафрагма; 3—полуцилиндры факела; 4—оболочка факела; 5—осветительный состав; 6—полуцилиндры для парашюта; 7—парашют; 8—войлочная прокладка; 9—свинцовое обтюрирующее кольцо; 10—дно; 11—вышибной заряд; 12—привинтная головка; 13—штулка; 14—вертлюг; 15—дистанционная трубка

Факел 122-мм осветительного снаряда имеет силу света около 500 тыс. св (кд) и при разрыве на высоте 400—500 м освещает площадь диаметром до 1000 м в течение 50—55 с.

Парашютные снаряды имеют ряд преимуществ по сравнению с беспарашютными, но в то же время они более сложны по конструкции и в снаряжении; для размещения осветительного состава в них используется лишь половина или 1/3 объема каморы, а остальное занято парашютом; при длительном хранении парашют может слеживаться и не раскрыться. Кроме того, горящий факел парашютных снарядов может уноситься ветром довольно далеко в сторону от освещаемой цели.

Наибольшие трудности, встречающиеся при создании парашютных снарядов, связаны с опасностью разрушения внутреннего снаряжения в момент выстрела и при вышибании из корпуса, а также с возможностью скручивания парашюта при его раскрытии.

В американском 155-мм снаряде факел с основным парашютом помещают в прочный металлический контейнер, в котором имеется замедлитель, вышибной заряд и тормозной парашют. При действии снаряда воспламеняется сначала первичный вышибной заряд и его пороховые газы выталкивают контейнер с тормозным парашютом, воспламеняя одновременно замедлитель. В воздушном потоке раскрываются тормозной парашют и

проти-воповоротные стабилизаторы, имеющиеся на корпусе контейнера. Через ~ 8 с, когда поступательное движение и вращение контейнера будут почти полностью погашены, воспламеняется вторичный вышибной заряд, который зажигает факел и выталкивает его вместе с основным парашютом из контейнера. Система факел — парашют снижается со скоростью $\sim 1,5$ м/с.

Осветительные мины по конструкции мало отличаются от парашютных снарядов. Снаряжение осветительной мины (рис. 11.2) состоит из факела с парашютом, вышибного заряда и диафрагмы. В головной части корпуса имеется окошко под дистанционный взрыватель. При срабатывании взрывателя хвостовая часть корпуса отделяется от головной, факел выталкивается из корпуса и одновременно воспламеняется, а затем спускается на парашюте, освещая цель.

Характеристики некоторых американских снарядов и мин приведены в табл. 11.1.

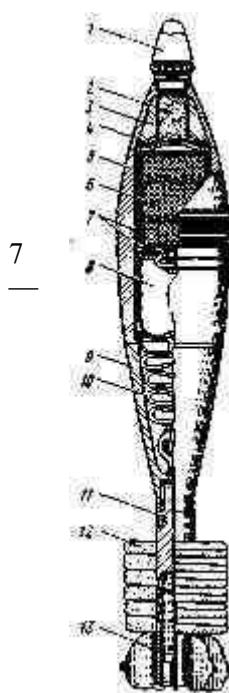


Рис. 11.2. 130-мм осветительная мина:

—дистанционная трубка; 2—вышибной заряд; 3—вкладыш; 4—диафрагма; 5—головная часть корпуса; 6— факел с осветительным составом; 7—корпус факела; 8— парашют; 9— хвостовая часть корпуса; 10—шнур; //—трубка стабилизатора; 12—дополнительный заряд; 13—воспламенительный заряд

Реактивные осветительные снаряды (РОС), так же как и пушечные, могут быть парашютные и беспарашютные. Один из вариантов парашютных РОС показан на рис. 11.3; он по устройству и принципу действия мало отличается от пушечного артиллерийского снаряда (франц. патент 1.565.378 кл. F42B).

Средства авиации

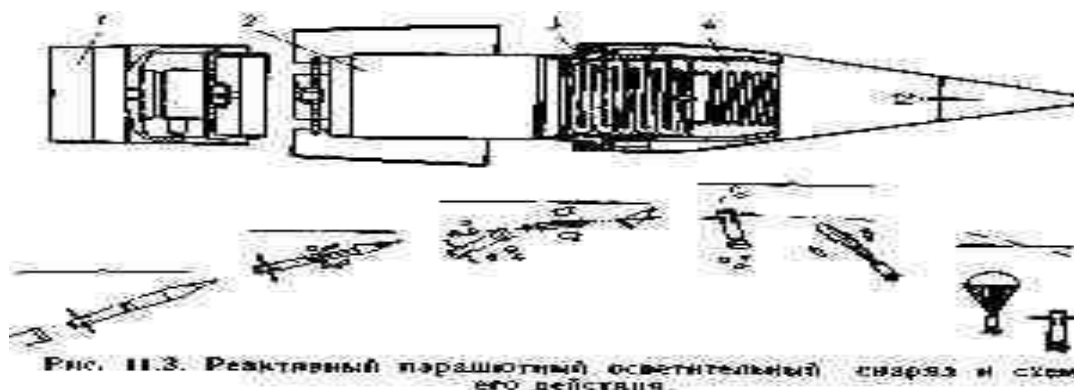
Осветительные (светящиеся) авиабомбы (САБ) занимают важное место среди большого числа пиротехнических средств, используемых в авиации. Кроме целей освещения местности, они используются

Таблица 11.1 Светотехнические характеристики американских парашютных снарядов и мин

			Ско				Ско
Калибр снаряда или мины	Сила света тыс. ев	Время горе	рость снижения фа	Калибр снаряда или мины	Сила света, тыс. ев	Время горения	рость снижени я
	(кд)	ния, с	кела,		(кд)	с	факела,
			м/с				м/с
105-мм снаряд	450	60	--	60-мм мина	145	25	--
155-мм снаряд	1000	120	1,5	81-мм мина	500	75	3,7
60-мм мина	250	32	3	106,7-мм мина	850	90	--

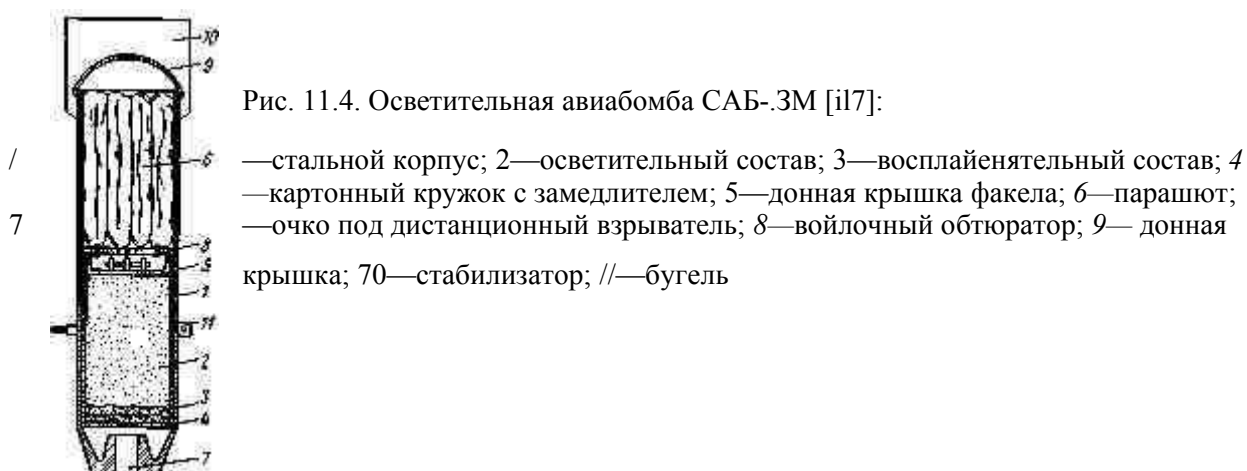
также и для ослепления противовоздушной обороны противника;

САБы применяются и в качестве мишени при учебных стрельбах зенитной артиллерии.



1—реактивный двигатель; 2—факел; 3—парашют; 4— пружина для выталкивания системы факел — парашют из корпуса снаряда

САБы могут быть сброшены с самолетов с замков бомбодержателей или из специальных кассет.



На рис. 11.4 показана схема САБ. Факел — это картонная или стальная цилиндрическая оболочка, в которую запрессованы основной и воспламенительный составы. После сбрасывания бомбы с самолета на заданной высоте срабатывает дистанционный взрыватель, который воспламеняет пороховую подмазку на торце факела и вышибной пороховой заряд. Образовавшиеся газы выталкивают через донную часть корпуса факел с парашютом и одновременно воспламеняют факел.

В некоторых конструкциях система факел—парашют извлекается из корпуса бомбы при помощи вытяжного троса, прикрепляемого одним концом к крышке факела САБ и к парашюту, а другим — к балке бомбодержателя. В других конструкциях воспламенение факела осуществляется при помощи терочного воспламенителя, срабатывающего в момент раскрытия парашюта.

В табл. 11.2 приведены некоторые данные американских осветительных авиабомб.

Таблица 11.2

Основные характеристики американских САБ (скорость снижения факелов 2,5—3,0 м/с)

Индекс	Количество состава, кг		Размеры, мм		Сила света млн. ев (кд)	Время горения в минут.
			длина	диаметр		
МК-6	13,6		910	136	1	3
МК-24	10,4		914	125	>1,65	2
МК-8	8,2		638	121	0,5	3
М-138	--		1158	169	1,5	6
М-139	28,1		914	203	3,0	3
МШ-44	31,8				5,0	3

Расход осветительных средств В современной войне огромен (в один из месяцев войны во Вьетнаме ВВС США израсходовали до 130 тыс. САБ). В связи с необходимостью непрерывно поддерживать освещение в течение довольно длительного времени в США разработаны автоматические кассеты, вмещающие до 400 осветительных бомб и выбрасывающие их с интервалом от 2 до 5 с.

В зарубежных армиях при учебных стрельбах ракетами «воздух — воздух» и «земля — воздух» с ИК-головками самонаведения используют буксируемые светящиеся мишени. Одна из таких мишеней [119] представляет собой факел весом 3,2 кг, диаметром 66 мм и длиной 470 мм, буксируемый самолетом на длинном тросе. Факел воспламеняется терочным устройством и горит 6 мин, имея силу света 65 тыс. см (кд).

Общевойсковые средства

Наиболее массовыми из общевойсковых средств являются осветительные патроны (беспарашютные и парашютные, выстреливаемые из пистолета-ракетницы, и реактивные).

На рис. 11.5 показано устройство 26-мм беспарашютного патрона. При ударе бойка воспламеняется капсюль, поджигающий вышибной заряд дымного пороха; горячие газы воспламеняют осветительный элемент (звездку) и одновременно выбрасывают его вместе

с пыжами и металлическим кружком. При выстреле под углом $45\text{--}50^\circ$ звездка поднимается на высоту $50\text{--}60$ м; дальность полета — 120 м, время горения $7\text{--}9$ с, сила света не менее 50 тыс. св. (кд), радиус освещаемой площади 100 м. При нормальной работе звездка полностью разгорается в наивысшей точке траектории и сгорает в воздухе, не долетая до земли.

На рис. 11.6 показан парашютный патрон, отличающийся тем, что из пистолета выстреливается металлическая или бумажная оболочка с замедлителем, снаряженная дополнительным вышибным зарядом, звездкой и прикрепленным к ней парашютом.

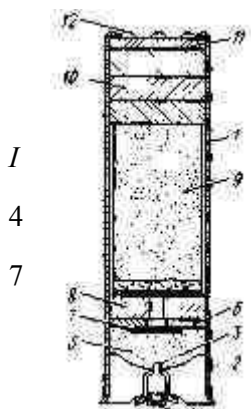


Рис. 11.5. 26-мм осветительный патрон :

- 1 — бумажная гильза; 2 — металлическая головка; 5 — наковаленка;
- 4 — капсюль; 5 — вышибной заряд дымного пороха; 6 — картонный пыж;
- 7 — марлевый кружок; 8 — войлочный пыж; 9 — осветительная звездка;
- 10 — пыж; 11 — металлический кружок; 12 — опознавательные знаки

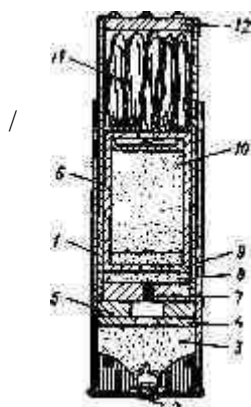


Рис. 11.6. 26-мм осветительный парашютный патрон [17]:

- бумажная гильза; 2 — капсюль-воспламенитель; 3 — вышибной пороховой заряд; 4 и 5 — пыжи; 6 — бумажная гильза, снаряженная звездкой и парашютом; 7 — замедлитель; 8 — дополнительный вышибной заряд; 9 — пыж; 10 — звездка; 11 — парашют; 12 — опознавательный пыж

В верхней точке траектории замедлитель прогорает и поджигает дополнительный вышибной заряд. Давлением образующихся газов звездка с парашютом выбрасывается из оболочки и одновременно воспламеняется. При медленном спуске на парашюте звездка, сгорая, равномерно освещает местность. При стрельбе под углом 45° звездка поднимается на высоту 40 м и горит в течение 1.6 с.

Реактивные патроны отличаются тем, что осветительные элементы (парашютные или беспарашютные) доставляются на вершину траектории при помощи миниатюрного порохового ракетного двигателя.

К общевойсковым средствам относятся также осветительные гранаты. Так, например, на вооружении пехоты США имеются два патрона, выстреливаемые из 40 -мм гранатомета: пятизвездный патрон и однозвездный парашютный патрон; звездка последнего имеет силу света 45 тыс. св. (кд) и горит 42 с [106].

Судя по зарубежным источникам, работы по усовершенствованию осветительных средств ведутся в направлении увеличения силы света и времени горения, дальности полета и высоты подъема. В частности, предложен ряд способов сообщения звездке вращательного движения: при помощи разного рода направляющих, раскручивающих звездку в канале пистолета, за счет реакции истекающей струи продуктов сгорания и т. п. Для обеспечения продолжительного зависания осветительного элемента в воздухе в США предложено

использовать взамен парашюта складной ротор, раскручиваемый истекающими продуктами сгорания.

§ 3. СВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ И СРЕДСТВ

1. Единицей силы света является новая свеча (св), равная $1/600\,000$ силы света, получаемой с 1 м^2 поверхности черного тела в направлении нормали при температуре затвердевания платины ($1\text{ св} = 1,005$ международной свечи).

2. Единицей светового потока является люмен (лм) — поток, излучаемый источником света силой в 1 св внутри телесного угла в 1 стерадиан.

Источник, обладающий в любом направлении силой света в 1 св, излучает световой поток $4\pi\text{ лм} = 12,5\text{ лм}$.

3. Единицей освещенности является люкс (лк) — освещенность, создаваемая световым потоком в 1 лм, равномерно распределенным на площади в 1 м^2 .

4. За единицу яркости берется нит (нт) — яркость равномерно светящейся поверхности в направлении нормали, испускающей в том же направлении свет силой в 1 св с 1 м^2 .
Преведняя единица яркости стильб (сб) равна $1\text{ сб} = 1 \cdot 10^4$ нит.

При испытаниях осветительных факелов (или звездок) находят следующие величины:

- 1) количество сжигаемого состава от в г;
- 2) диаметр d и высоту сжигаемого факела в мм;
- 3) среднюю силу света / в .сд;
- 4) время горения факела t в с.

Однако ни сила света, ни время горения не могут служить характеристикой для осветительных составов; эти величины показывают только качество изделий.

* $1\text{ св} = 1$ кандела (кд).

Характеристиками, относящимися непосредственно к осветительным составам, являются:

- 1) удельная светосумма L_0 (св-с/г);
- 2) световая отдача C (лм/вт) и световой к.п.д. K (в %);
- 3) яркость пламени B (в нитах или стильбах);
- 4) линейная скорость горения u (в мм/с) при непременно указании плотности спрессованного состава d .

Практически наиболее существенны характеристики 1 и 4. Удельная светосумма.

Пример 1. Вычислить значение L_0 , если звездка весом 50 г горит 9 с, развивая при этом силу света $=100\,000$ св. Имеем

$$L_0 = \frac{100000 \cdot 9}{50} = 18000$$

50

Для перехода от свечей (I) к люменам (F) и обратно пользуются формулой

$$F=4\pi-1$$

Световая отдача. Это отношение общей светосуммы $L=I \cdot t$ к общей энергии Q , затрачиваемой для получения данного количества света:

$$C=L/Q \text{ лм/Вт.}$$

Световую отдачу вычисляют по формуле

$$C = (4\pi \cdot I \cdot t) / (q \cdot 4,186) = (I \cdot t \cdot 3,003) / (m \cdot q \cdot 1000) \text{ лм} \cdot \text{с} / \text{дж}$$

где q — количество тепла в ккал, выделяемое 1 г состава при сгорании;

4,186 — коэффициент перехода от малых калорий к джоулям.

Пример 2. Световая отдача состава, имеющего $Z_o=18000$ св-с/г и $(\gamma=1.65$ ккал/г, равна $18000 \cdot 3,003 / (1,65 \cdot 1000) = 32,7$ лм/Вт.

1,65.1000

Световой к. п. д. Под этим термином понимается отношение световой отдачи данного источника света к максимальной световой отдаче, получающейся при 100%-ном переходе всей энергии в световую для монохроматического света с длиной волны 555 мкм; последняя величина равна 621 лм/вт.

Для источников света со сложным составом излучения при вычислении светового к.п.д. необходимо принимать во внимание кривую относительной видности человеческого глаза (рис. 11.7). Световой к.п.д. для белых пламен с известным приближением можно вычислить по формуле

$$K=c \cdot 100 / 248$$

Средняя яркость пламени вычисляется делением силы света, в свечах на поверхность пламени S в м² (см²), подсчитанную по фотографическому снимку:

$$B=I / S \text{ нит(сб)}$$

Для сравнения в табл. 11.3 приведены некоторые светотехнические характеристики электрических источников света. Наилучшую световую отдачу имеют газосветные лампы, дающие люминесцентное излучение.

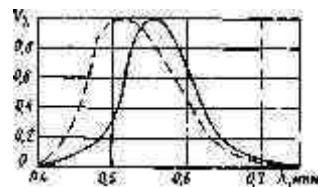


Рис. 11.7.

Кривые коэффициента относительной видности человеческого глаза днем (сплошная) и в сумерки (пунктирная)

Таблица 11.3

Тип лампы	Источник света	Температура,	Световая отдача С,	Яркость, сб
		К	лм/Вт	
Накаливания	Лампы газополные 1000 Вт	2990	20	1200
	Лампы газополные специаль			
	ного назначения 250 Вт	3350	26	—
Дуговые	Дуга с интенсивными углями	5000	35	120000
Газосветные	Натриевые лампы	^	50	Малая
	Ртутные лампы сверхвысоко			
	го давления с водяным охлаж			
	дением SP=800 . , . .	—	62	91000
Примечание. 1 сб=1 • 104 нит.				

§ 4. ТЕПЛОВОЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Излучение твердых и жидких тел подчиняется законам излучения абсолютно черного тела (далее АЧТ, см. § 6 в гл. VI). При высоких температурах (500° С и выше) оно аначительно уве-

* Это вычисление является приближенным, так как пламя не имеет правильной геометрической формы и размеры его во время горения изменяются.

личивается — появляется заметное на глаз световое излучение, т. е. тела начинают светиться.

Наличие в пламени осветительного состава накаливаемых твердых и жидких частичек, безусловно, необходимо, так как горячие пары и газы излучают малое количество световой энергии.

В соответствии с законом Стефана — Больцмана энергия, излучаемая твердыми телами, быстро увеличивается с повышением их температуры.

Таблица 11.4 Яркость и светоотдача АЧТ при различных температурах

Температура, тысячи К	Яркость, сб	Световая отдача, лм/Вт	Температура, тысячи К	Яркость. тысячи сб		Световая отдача, лм/Вт
1,6	2	0,2	2,8	1.	5	13,9
2,0	441	1,5	3.0	2.	9	19,2
2,2	130	3.2	3,5	9.	4	34,7
2,4	350	6,6	4,0	23.	4	50.3
2,6	779	9,4	5,0	84.	1	74

В табл. 11.4 показана зависимость яркости и светоотдачи абсолютно черного тела от температуры.

Спектральное распределение энергии излучения АЧТ (при 3000 К), излучения пламени типичного осветительного состава, а также кривая видности глаза показаны на рис. 11.8.

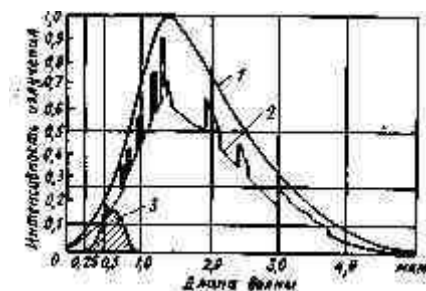


Рис. 11.8. График распределения энергии по спектру:

1—АЧТ при 3000 К; 2—осветительный состав; 3—кривая видности человеческого глаза

Осветительные составы, имеющие температуру пламени ниже 2000° С, вообще применять нецелесообразно, так как они дают при горении очень мало световой энергии.

Горячие тела, спектральная кривая распределения энергии излучения которых аналогична кривой АЧТ, имеющего ту же температуру, но только с меньшими ординатами, называют *серыми* излучателями. К числу таких излучателей относят углерод и некоторые черные оксиды. Суммарная излучательная способность графита при температуре 100—1500° С составляет 52% от излучения АЧТ, нагретого до той же температуры.

Спектр излучения белых оксидов (MgO или Al₂O₃) является непрерывным; излучательная способность белых оксидов как монохроматическая, так и суммарная несколько меньше, чем у АЧТ (см. табл. 11.5).

Таблица 11.5 Излучательная способность оксидов при высоких температурах

		Излучательная способность оксидов в % от			
		излучательной способности АЧТ			
Формула оксидов	Температура, К	Длина волны в мкм			
		0,700	0,600	0,500	0,450
Al ₂ O ₃	1600	25	40	81	90
Al ₂ O ₃	1900	33	50	89	99
MgO	1500	23	35	65	--
MgO	1900	41	53	65	00 00
ThO ₂	2000	47	48	49	50
BeO	1700	08	19	45	--

Оксиды магния и алюминия при высокой температуре особенно интенсивно излучают в области коротких волн, где их излучение становится почти равным излучению АЧТ.

Кроме теплового излучения в пламени осветительных составов во многих случаях наблюдается и излучение люминесцентное.

Причиной его следует считать изменение энергетических свойств (уменьшение запаса энергии) электронов в атомах и молекулах.

Отсутствие или наличие люминесцентного излучения в пиротехнических пламенах может быть установлено в соответствии с критерием Вавилова — Видемана, согласно которому

люминесценция четко отделяется от других процессов радиации. Вавилов рассматривает люминесценцию как избыток излучения над тепловым излучением тела в том случае, когда это избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний.

Наличие в спектрах пламен осветительных составов отдельных линий и полос нельзя считать безусловным доказательством люминесцентного излучения, так как в данном случае линии и полосы могут быть обязаны своим происхождением и тепловому возбуждению атомов и молекул.

Явления люминесценции в пламени осветительных составов еще недостаточно изучены, и влияние м.нотих «пламенных» добавок на световые показатели пламени остается еще часто невыясненным.

§ 5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОСВЕТИТЕЛЬНЫМ СОСТАВАМ; ДВОЙНЫЕ СМЕСИ

При сгорании весовой единицы состава должно выделяться максимальное количество световой энергии, причем желательно, чтобы основная часть ее выделялась в спектральной области, к которой наиболее чувствителен человеческий глаз.

Достаточное количество лучистой энергии получается только при сгорании пламенных составов, выделяющих не менее 1,5 ккал/г (6,3 кДж/г). Эта цифра служит критерием для проверки правильности подбора компонентов осветительного состава.

Числовое значение светового к.п.д. определяется многими факторами: излучательной способностью продуктов горения, спектральным составом излучения, размерами и оптическими свойствами пламени, скоростью горения составов и др.

Для получения наибольших значений светового к.п.д. следует путем подбора рецепта состава и конструкции изделия стремиться к тому, чтобы образующееся при горении составов пламя имело максимальную температуру, содержало в себе достаточное количество твердых или жидких частичек, хорошо излучающих свет в накаливаемом состоянии, имело наибольшую поверхность излучения.

Отметим, что количество световой энергии, излучаемой пламенем iВ единицу времени, определяется средней яркостью пламени в нитах (стильбах) и поверхностью излучения в м² (см²).

$$F_{\text{лм}} = \text{пВ нит(сб)} S \text{ м}^2 (\text{см}^2) *.$$

Все сказанное относится также и к мощности лучистого потока в спектральных пределах, более широких, чем область чувствительности человеческого глаза.

Одним из важнейших факторов, определяющих силу света, является температура пламени. Температура пламени, в свою очередь, тем выше, чем больше калорийность состава. Продукты горения должны быть устойчивыми при высоких температурах, с тем чтобы не затрачивалось большое количество тепла на их диссоциацию.

* Это справедливо лишь в первом приближении, так как свечение пламени является не плоскостным, а объемным; однако при достаточно больших размерах пламени и при большом коэффициенте поглощения собственного излучения пламени осветительных составов можно считать источниками поверхностного излучения, так как значительная часть излучения внутренних зон поглощается внешними слоями пламени.

Основой каждого состава является двойная смесь горючее — окислитель. Суммарное количество других компонентов в осветительных составах редко превышает 10—15%;

поэтому качество состава в основном определяется выбором горючего и окислителя и установлением наивыгоднейшего соотношения между ними.

Выбор горючего. При рассмотрении горючих принимается во внимание не только количество тепла, выделяющееся при их сгорании, но и другие свойства как самого горючего, так и продуктов его окисления.

В качестве горючих для осветительных составов выбирают простые вещества (элементы), теплота образования 1 г оксида (Q_a) которых составляет не менее 2,0 ккал (8,4 кДж).

Из табл. 3.1 видно, что к числу таких горючих относятся следующие вещества:

металлы Be, Mg, Al, Ca, Ti, Zr и неметаллы H, C, B, Si, P.

При выборе горючего необходимо учитывать, что значительная часть продуктов их окисления должна плавиться при высокой температуре, не испаряться и не диссоциировать при температуре горения, чтобы в пламени находилось значительное количество твердых и жидких частиц.

Следовательно, продукты окисления горючего должны быть высокоплавящимися и труднолетучими веществами.

Водород, углерод и фосфор не удовлетворяют этому требованию и потому не могут быть применены в качестве основных горючих. Следует также заметить, что температура горения фосфора на воздухе не превышает 1500°C . Источники света, основанные на использовании горения органических веществ, имеют очень малую световую отдачу (не более 1 лм/Вт). Элементарный углерод при сгорании в кислороде дает световую отдачу всего 1,9 лм/Вт.

На практике едва ли могут быть использованы в качестве горючих в осветительных составах бериллий и цирконий. По количеству энергии, выделяющейся при сгорании, представляет интерес только бериллий.

Опыты по фотометрированию состава из 49% Zr и 51% $\text{Ba}(\text{MO}_3)_2$ показали, что удельная светосумма для него получается равной $L_o=7400$ ев-с/г, т. е. даже еще меньшей, чем это можно было бы предполагать.

Бериллий в качестве горючего в осветительных составах тоже пока не дал положительных результатов.

Наибольшее количество тепла получается при сгорании в осветительных составах магния или алюминия. Оксиды этих металлов обладают, кроме того, хорошей излучательной способностью. Все это вместе взятое является достаточным основанием для применения в осветительных составах главным образом алюминия или магния, а также их сплавов или смесей.

Применение кальция или его сплавов ввиду их большой коррозионной способности не представляется возможным.

Применение сплавов, содержащих значительное количество бора или кремния, по всей вероятности, не даст возможности получить составы с хорошими световыми показателями.

Световая отдача титана при сгорании его в кислороде получается несколько меньшей, чем у магния и алюминия, испытанных в тех же условиях. Количество тепла, выделяющееся при сгорании титана, также меньше, чем для магния или алюминия. Поэтому нет

оснований ожидать хороших световых показателей от составов, изготовленных с применением титана или его сплавов.

Выбор окислителя. Целесообразно выбирать окислитель, на разложение которого требуется минимальное количество тепла.

Однако хотя хлораты совсем не требуют тепла на свое разложение, хлоратные составы обычно весьма чувствительны к механическим воздействиям и потому на практике в осветительных изделиях не используются.

В меньшей мере те же соображения относятся к окислителям — перхлоратам. Перхлорат бария — вещество чрезвычайно гигроскопичное — до сего времени в пиротехнике не используется.

В зарубежной литературе имеются указания на возможность применения в осветительных составах перхлората натрия NaClO_4 . Действительно, составы с этим окислителем могут иметь высокие световые показатели. Однако NaClO_4 весьма гигроскопичен (гигроскопическая точка при 20° 69—73%), и изготовлять составы с его использованием возможно только в атмосфере с пониженной влажностью. В литературе приводится рецепт осветительного состава для факелов: NaClO_4 —65%, Al —30%, смола—5%.

Наиболее часто в качестве окислителей для осветительных составов применяют нитраты.

Стехиометрические смеси нитратов с магнием или алюминием выделяют при своем сгорании от 1,5 до 2,0 ккал (от 6,3 до 8,4 кДж) на 1 г состава.

Из нитратов в осветительных составах чаще других применяют нитрат бария (соль негигроскопичная) и нитрат натрия (соль гигроскопичная); нитрат натрия имеет то преимущество, что при введении его в состав в пламени возникает интенсивное излучение в желтой части спектра.

Смеси горючих с сульфатами дают при сгорании несколько меньшее количество тепла, чем смеси с нитратами тех же металлов (см. таол. 11.6). Применение перекисей металлов в обычных осветительных составах не представляется целесообразным.

В качестве окислителей наиболее целесообразно применять соли металлов, имеющих малый атомный вес. Эти соли содержат большее количество кислорода, а изготовленные с их участием составы содержат больший процент горючего и поэтому выделяют при сгорании большее количество тепла.

Таблица 11.6

Термохимические характеристики двойных смесей

Окислитель	в смеси	горения смеси	Теплота горения смеси, ккал/г
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	32	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{Mg} = \text{BaO} + 5\text{MgO} + \text{N}_2$	1,7
BaSO_4	23	$\text{BaSO}_4 + 4\text{Mg} = \text{BaS} + 4\text{MgO}$	1,2
Примечание. 1 ккал = 4,186 кДж.			

Применение калиевых солей нежелательно ввиду невысоких световых показателей таких составов (см. табл. 11.7).

Таблица 11.7

Световые показатели двойных смесей с различными окислителями (диаметр звездок 24 мм, оболочка картонная)

Компоненты: окислителя—60% металла —40%	Плотность смеси, г/см ³	Коэффициент уплотнения	Скорость горения, мм/с	Удельная светосумма, тыс. св.с/г
Ba (NO ₃) ₂ +Mg	1,94	0,80	8,0	13,0
NaN ₃ +Mg	1,71	0,85	11,0	15,2
KN ₃ +Mg	1,69	0,87	8,7	10,6
NH ₄ NO ₃ +Mg	1,72	0,99	1,8	5,6
Ba (NO ₃) ₂ +Al	2,70	0,90	4,9	15,6
NaN ₃ +Al	2,17	0,89	2,6	15,3
KN ₃ +Al	2,18	0,94	0,8	1,3
NH ₄ NO ₃ +Al	2,02	1,00	1,6	0,8

Введение в составы натриевых солей, наоборот, повышает световые показатели составов. Нитрат натрия является одним из лучших окислителей, обеспечивающих высокие светотехнические показатели составов.

Значения удельной светосуммы составов, окислителями в которых являются нитраты бария и стронция, могут быть признаны удовлетворительными. Нитрат бария придает пламени слегка зеленоватый оттенок; нитрат стронция сообщает пламени бледно-розовую окраску.

Однако нитрат стронция редко применяется в осветительных составах, так как соль эта более гигроскопична, чем нитрат бария.

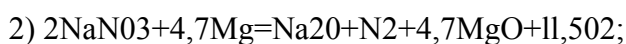
В двойных смесях для осветительных составов часто дается некоторый избыток горючего против стехиометрии с таким расчетом, однако, чтобы горючее могло сгорать за счет кислорода воздуха. Так, например, содержание магния в двойных смесях может составлять иногда до 50—70% .

Но не всегда возможно употреблять двойные смеси с большим содержанием в них металлических порошков, так как скорость горения составов значительно возрастает с увеличением содержания в них металлического горючего. Световые характеристики двойных смесей нитрата натрия с магниевым дюралюминием приведены в табл. 11.8 (смеси сжигались в картонных оболочках диаметром 24 мм).

Таблица 11.8

№ состава	Состав, %		Плотность, г/см ³	Скорость горения, мм/с	Удельная светосумма, тыс. св.с/г	Светоотдача, лм/вт
	нитрат натрия	магн ий				
1	70	30	1,9	4,7	9,8	22,6
2	60	40	1,7	11,0	15,2	25,0
3	50	50	1,7	14,3	20,0	23,0

Реакции горения смесей, характеристики которых помещены в табл. 11.8, могут быть приближенно представлены уравнениями 2:

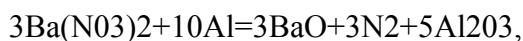


Средняя яркость пламени при горении состава 3 (табл. 11.8) равна $6 \cdot 10^6$ нит f^{GOO} сб).

Светоотдача составов, выраженная в лм/вт, такого же порядка, как для электрических ламп накаливания.

В табл. 11.9 показана зависимость светотехнических показателей двойных смесей от содержания в них алюминия. Сжигались 24-мм эвездки в картонных оболочках.

Реакция горения состава 1 (см. табл. 11.9) может быть выражена уравнением



что соответствует по расчету выделению 1,6 ккал/г (6,7 кДж/г) состава.

Световая отдача состава 1 равна 27 лм/Вт.

Составы 2—5 содержат избыток горючего, который частично сгорает за счет кислорода воздуха, а частично образует нитрид

Изучению свечения пламен смесей NaNO_3 —Mg посвящена работа [115]. В составе 1, имеющем положительный кислородный баланс, могут образоваться пероксид натрия и окислы азота.

Таблица 11.9

Светотехнические характеристики двойных смесей нитрата бария с алюминиевой пудрой

№ состава	Содержание алюминия, %	Плотность, г/см ³	Скорость горения, мм/с	Сила света, тыс. св (кд)	Удельная светосумма, тыс. св.с/г	
1	26	2,7	3,0	51	13	8
2	36	2,7	5,0	86	14.	5
3	39	2,6	5,5	87	13	3
4	45	2,6	6,6	82	10	7
5	51	2,6	5,9	60	8	6

A1N. Как видно из табл. 11.9, скорость горения увеличивается с увеличением содержания алюминия, но только до определенного предела (45%); лучшими световыми показателями обладают составы 2 и 3 с умеренной перегрузкой состава горючим.

§ 6. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Реальный рецепт состава создают исходя из заданной линейной скорости горения, стремясь при этом получить значение удельной светосуммы не менее 20—25 тыс св-с/г. К описанным выше двойным смесям окислитель — порошок металла с целью замедления горения состава, придания ему прочности в спрессованном виде и увеличения его химической стойкости добавляют различные органические вещества: смолы, минеральные масла, олифу, парафин, стеарин и др.

Многокомпонентные составы обычно имеют меньшую скорость горения, чем соответствующие двойные смеси, но вместе с тем и меньшую силу света.

Удельная светосумма составов с магниевым порошком снижается от введения органических веществ гораздо меньше, чем это наблюдается для составов, содержащих алюминиевую пудру или алюминиевый порошок.

Составы с алюминием при употреблении грубо измельченного алюминия или при введении в них большого количества органических связующих часто при горении сильно искрят.

Явление искрения заключается в том, что частицы несгоревшего металла и раскаленные шлаки выбрасываются из пламени. При внимательном наблюдении через синие очки можно заметить, что раскаленные частицы металла имеют большую яркость и по окраске своей сильно отличаются от темно-красных частиц шлака.

Выбрасывание из пламени несгоревших частиц металла называется *форсовым* искрением в отличие от другого вида — *Тила-кового* искрения.

Понижение световых характеристик составов с алюминием при введении в них органических связующих, возможно, объясняется и тем, что при наличии форсового искрения не происходит полного сгорания металла, вследствие чего значительно понижается температура пламени.

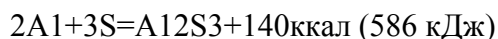
Кислородный баланс составов при введении в них значительного количества органических веществ обычно становится резко отрицательным.

Следует полагать, что введение в осветительные составы органических связующих в 'количестве, превышающем 5—6%, в большинстве случаев нецелесообразно. Тем более,

что известны и другие способы замедления горения составов, а именно: 1) изменение степени дисперсности металлических порошков; 2) добавление в алюминиевые составы легкоплавкого вещества — серы.

В составах, содержащих серу, алюминий при горении частично образует Al_2S_3 . Но сульфид алюминия является только промежуточным продуктом реакции, так как во внешней зоне пламени происходит его окисление кислородом воздуха. Температура плавления составляет $1100^\circ C$.

Реакция взаимодействия алюминия с серой



легко протекает при высоких температурах. Составы, содержащие серу, при горении сравнительно мало искрят даже при использовании грубозернистого алюминия.

Как показала практика, добавление серы в алюминиевые осветительные составы вполне целесообразно, но введение более 10% серы уже снижает их световые показатели.

Для повышения световых показателей составов в них часто вводят небольшое количество так называемых пламенных добавок. Чаще других для этой цели употребляются негигроскопичные плохо растворимые в воде натриевые соли, например, фтористый натрий, криолит, а также фтористый барий и др.

Повышение световых показателей состава при введении в него подобных добавок редко превосходит 15—20%. На скорость горения эти добавки большого влияния не оказывают.

С целью уменьшения пыления составов, содержащих тонкоизмельченные компоненты (например, Al-пудру), в некоторых случаях к ним добавляют жирующие вещества. В качестве таких технологических добавок применяют различные масла. Введение жирующих веществ способствует также увеличению стойкости составов при хранении.

Для защиты металлических порошков от коррозии и замедления горения в составы вводят иногда и такие вещества, как стеариновую кислоту или стеараты металлов.

В табл. 11.10 приведены рецепты некоторых составов.

Таблица 11.10

Рецепты многокомпонентных осветительных составов в ч/о

№ состава	Окислитель	Металлическое горючее	Связующее	Прочие компоненты	Использовался в осветительных изделиях
1	$Ba(NO_3)_2$ 76	Al-пудра 10 Al-порошок 8	Касторовое масло 2	Сера 4	—

2	Ba(NO ₃) 2 61	Al-пудра 22	—	BaF ₂ 4, сера 13	—
3	Ba(NO ₃) 2 68	Al-пудра 14 Al-порошок 14	Шеллак 4		Патроны
4	Ba(NO ₃) 2 60	Al-15	Олифа 6 (сверх 100%)	Пороховая мякоть 5	Снаряды системы По- гребнякова
5	Ba(NO ₃) 2 76	Al-пудра 8 Al- порошок 10	—	Вазелин 2, сера 4	САБ
6	Ba(NO ₃) 2 55	Al-17	—	Na ₂ C ₂ O ₄ 17, сера 11	Патроны
7	Ba(NO ₃) 2 57,2	Al-пудра 28,6	Декстрин 2,8	Сера 11,4	Малогабаритные САБ
8	Ba(NO ₃) 2 62,4	Al-22	—	Сера 16,6	Морские боеприпасы (устаревший)
9	Ba(NO ₃) 2 66	Mg30	Шеллак 4	—	Английские артснаряды
10	Ba(NO ₃) 2 60	Mg 8, AlMg— 22	—	Криолиг 7 Трикрезилфосф ат 3	Авиационные посадочные подкрыльные факелы
11	Ba(NO ₃) 2 57	Mg 28,5 Al 6,5	—	Парафин 8	Американский состав
12	Ba(NO ₃) 2 44	Mg 36; Al 4	Льняное или касторовое масло 1	Na ₂ C ₂ O ₄ 12,5 Парафин 2,5	То же

№ состав а	Окислитель	Металлическое горючее	Связующее	Прочие компонент ы	Использовался в осветительных изделиях
13	NaNO ₃ 37	Mg58	Смола ламинак 5		Американский состав
14	NaNO ₃ 48	Mg45	Связующее 7	—	
15	NaNO ₃ 56	Mg29	Монтанвоск 6	CaC ₂ O ₄ 9	Немецкий состав, 26 мм патроны
16	NaNO ₃ 50	Mg30	Монтанвоск 1(5)	Na ₂ C ₂ O ₄ 10	То же
17	NaNO ₃ 42	Mg48	Полиэфирная смола 8	Поливинил хлорид 2	Американский состав
18	Ba(NO ₃) ₂ 56 KNO ₃ 11	Al 19	—	BaF ₂ 6, сера 8	Немецкий состав, времен второй мировой войны
19	Ba(NO ₃) ₂ 55 Sr(NO ₃) ₂ 5	Mg 17, Al 15	Льняное масло 3 Асфальт 5	—	Американский состав
20	BaNO ₃) ₂ 38	Mg52	Льняное масло 3		То же

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 7				
21	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 38,3 KNO_3 25,2	Mg 2й,9	Льняное или касторовое масло 2,9	Парафин 6,7	»
22	KC104 64,7	Mg 12,8	Канифоль 7,8	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 14,7	Английские осветитель
					ные гранаты
23	KC104 50	Al36	—	Сера 14	Американский состав
24	NaN_3 28-:-40	Mg 42-62	Смесь эпоксидной и	.	Патент США 3.411.963
			полигликолевой смола		
			2—18		

В качестве добавочного окислителя в осветительных составах наряду с нитратами металлов могут использоваться также различные ВВ (нитросоединения).

Так, в норвежском патенте 99.194 (1961 г.) указывается следующий рецепт (в %):

нитраты щелочных металлов 50—60

магний 20—28

динитротолуол . 13—25

целлюлоза . . 4—8

Во время второй мировой войны в немецкой армии использовались гипсовые составы (в %):

сплав Mg—Al..... 41..... —

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 3240

магний —40

вода 1..... 7

NaNO_3 11..... 13

CaCO_3 15..... —

Гипс с входящей в него водой в этом случае использовался и как связующее, и как окислитель, частично заменяющий нитрат натрия.

Осветительный состав, горящий под водой, состоит из следующих компонентов: Mg—16%,

Al—12%,

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ —32%

BaSO₄—40%.

В качестве связующего добавляется 8 частей льняного масла и 1 часть MnO₂. Это — экспериментальный состав времен второй мировой войны.

Самоотвёрждающиеся составы

В последнее время предложен ряд составов, не требующих при изготовлении изделий прессования под большими давлениями. Монолитность состава в изделии достигается, в результате его самоотверждения, протекающего при нормальной или при повышенной температурах.

Такие составы возникли в связи с созданием самоотверждающихся ракетных смесевых твердых топлив.

Составы такого типа изготавливаются путем тщательного смешения порошкообразных компонентов (окислитель, металлическое горючее) с жидким горючим-связующим, отвердителями и катализаторами отверждения. Полученной пластичной массой заполняется под небольшим давлением или по методу экструзии оболочка факела, и затем состав отверждается после выдерживания его при нормальной или повышенной температуре. В табл. 11.11 приведены рецепты нескольких таких составов по патентным источникам.

В качестве связующих предложены жидкие смеси эпоксидных и полигликолевых смол, силиконовые смолы; сополимер эпоксидной смолы и полигликоля с концевыми аминогруппами, имеющий сшитую структуру, жидкие полиэфирные смолы, полиэфир — стирольные смолы и др.

Одно из преимуществ пластичных составов (наряду с упрощением технологии формования изделий) — это эластичность заряда и способность его лучше противостоять механическим усилиям (на разрыв, изгиб и скалывание) по сравнению с хрупкими прессованными составами.

Таблица 11.11

Самоотвёрждающиеся составы на основе полимерных горючих-связующих (патенты США 3.369.964, 1968; 3.462.325, 1969; 2.984.558, 1961)

	Содержание компонентов, %					
№						
состава	Магний	Нитрат натрия	Перхлорат натрия	Горючее-связующее	Катализатор отверждения	Прочие вещества
1	54—62	28—38		Полисилоксан 3—15	0,3—1,5	
2	40—48	—	40—44	Смесь метакрилата		—

				и полиэфирной смо		
				лы—12—17		
3	17	—	33	Смола А—28	Нафтенат	Пластифи
				Смола В—17	кобальта —1	каторы и
						стабилизато
						ры —4

§ 7. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ И СРЕДСТВ

Интенсивность света, спектральный состав излучения, продолжительность и равномерность горения факелов (или звездок) зависят от многочисленных факторов.

Светотехнические показатели изделия определяются прежде всего рецептом состава, измельчением его компонентов, степенью уплотнения состава. Известное влияние оказывает также материал оболочки факела.

Наряду с этим большое значение имеют и условия, при которых происходит горение состава: начальная температура изделия, температура и давление окружающей среды, наличие и направление обдува при горении, положение пламени по отношению к горизонту (вниз или вверх, горизонтальное или наклонное положение).

Изменение силы света двойных смесей магниевого порошка с различными окислителями при увеличении содержания магния показано на рис 11.9. Сила света увеличивается с увеличением содержания магния и достигает максимума при его содержании в составе около 70%. Скорость горения этих смесей также имеет максимум при 70—80% магния в составе (см. рис. 11.10). Это объясняется тем, что избыток магния по сравнению со стехиометрическим содержанием сгорает за счет кислорода воздуха.

При оптимальном содержании магния (рис. 11.10) сила света изменяется в зависимости от применяемого окислителя от 1600 св/см² для нитрата калия до 124000 св/см² для нитрата натрия. Эта разница обусловлена тем, что натрий является сильным излучателем в видимой области, тогда как калий в видимой части спектра излучает плохо.

Размер и форма частиц порошков металлов, а также их удельная поверхность влияют на степень уплотнения состава и на скорость их горения. Как показано на рис. 11.И и 11.12, с уменьшением размера сферических частиц порошка, а значит, с увеличением удельной поверхности (суммарной поверхности частиц одного грамма порошка) сила света и скорость горения увеличиваются.

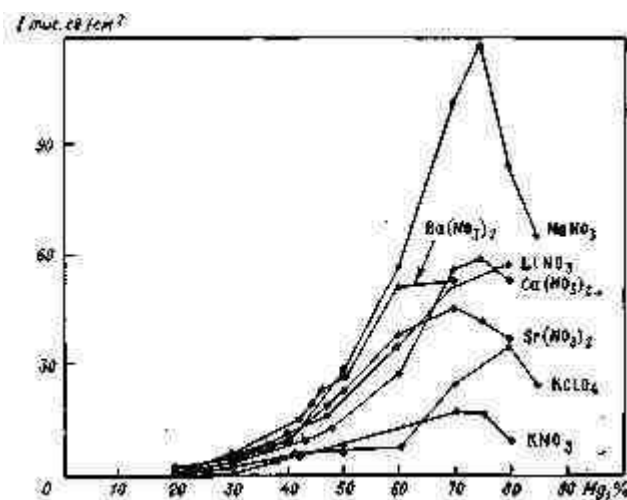


Рис. 11.9. Изменение силы света двойных смесей магния с различными окислителями, запрессованных под давлением 730 кгс/см² (72 МН/м²), при увеличении содержания магния

Увеличение давления прессования приводит к увеличению плотности

изделий до некоторого максимума, который обычно на 5—10% ниже расчетного теоретического значения. В табл. 11.12 приведены данные о влиянии давления прессования на светотехнические характеристики магниевых составов.

Как видно из таблицы, линейная скорость горения уменьшается с увеличением давления, тогда как массовая скорость горения и сила света имеют тенденцию к увеличению.

Такие явления замечены для всех магниевых составов. Для композиций на основе алюминия такой зависимости не установлено.

Влияние диаметра факела на скорость горения и силу света пламени может в значительной степени изменяться в зависимости

Таблица 11.12 Влияние удельного давления прессования на характеристики состава на основе

(NaNO₃+Mg)

Удельное давление прессования, МН/м ² (кгс/см ²)	Сила света, тыс. св. ед. (кд)	Полная светосумма млн. св. с	Скорость горения		Удельная светосумма тыс. св. с/г	Плотность, г/см ³
			линейная, мм/с	массовая, г/с		
14 (140)	278	7,2	2,60	6,54	42,6	1,54
48 (490)	262	7,1	2,35	6,75	38,7	1,74
103 (1050)	286	7,4	2,35	7,69	37,2	2,03
148 (1400)	291	7,6	2,38	7,55	38,6	1,95

от конструкции изделия и применяемого состава. Для многих горящих с одного торца осветительных факелов скорость горения

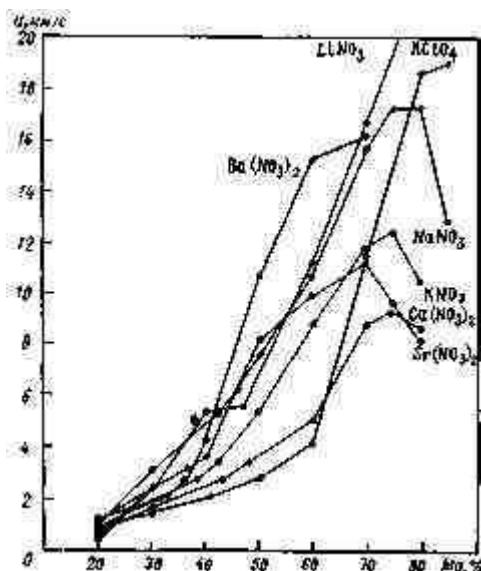


Рис. 11.10. Изменение скорости горения двойных смесей магния с различными окислителями, запрессованных под давлением 730 кгс/см² (72 МН/м²), при изменении содержания магния

мало зависит от диаметра. Это было отмечено многократно, правда, в ограниченном интервале изменения диаметров. Сила света, конечно, увеличивается с увеличением диаметра, но в различной степени для различных составов и изделий. Материал оболочки факела также влияет на скорость горения и светоотдачу факелов. Стальные оболочки, имеющие большую теплопроводность по сравнению с картонными или пластмассовыми, способствуют более быстрому прогреву прилегающих слоев состава, что может привести к увеличению скорости горения.

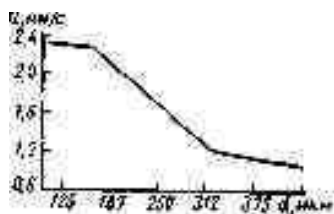


Рис. 11.11. Зависимость линейной скорости горения состава (Mg+NaNO₃ + поливинилхлорид+смола) от размера частиц магния

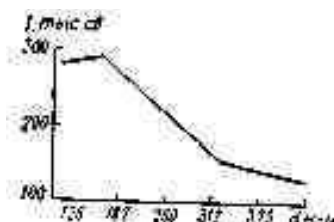


Рис. 11. 12. Зависимость силы света состава (Mg+NaNO₃+ 4-поливинилхлорид+смола) от размера частиц магния

При понижении давления окружающей среды скорость горения уменьшается и сила света факелов падает. Размеры пламени увеличиваются, но яркость его сильно уменьшается. При некотором достаточно малом давлении среды горение уже невозможно и факел затухает. Все эти эффекты в большей степени проявляются при горении составов, содержащих большой избыток металла. В этом случае решающую роль играет уменьшение содержания кислорода в разреженном воздухе. Для стехиометрических составов имеет значение главным образом понижение давления внешней среды.

При понижении начальной температуры изделия скорость горения и сила света составов уменьшаются.

В артиллерийских осветительных снарядах, которые не снабжены специальными устройствами для торможения вращения факела, горящий состав испытывает значительные центробежные ускорения, так как факел на воздухе некоторое время продолжает вращаться с большой угловой скоростью. Вращение приводит к значительному сокращению времени горения. В результате центрифугирования шлаки прижимаются в оболочке факела и не выносятся наружу. Это затрудняет отток газообразных продуктов и приводит к повышению давления внутри факела; в результате состав начинает гореть быстрее. Чем с большей скоростью вращается факел, тем интенсивнее протекает образование шлаков и тем больше ускоряется горение.

Все сказанное выше справедливо для факелов со стальной оболочкой, которая остается целой до конца горения. Если же оболочка сгорает одновременно с запрессовкой состава, то вращение может привести к сбрасыванию шлаков с поверхности горения состава и к его затуханию.

Так как форма пламени факелов и звездок существенно отличается от сферической, пространственное светораспределение для них крайне неравномерно. В плоскости, проходящей через ось факела, сила света имеет наибольшие значения в направлении под углом 45° — 90° к оси пламени. В направлениях под углами 0° — 45° она уменьшается до какой-то минимальной величины, наблюдаемой по оси пламени. Еще меньше сила света в направлениях 90° — 180° к оси пламени (см. рис. 11.13). В плоскости, перпендикулярной оси факела, кривая светораспределения представляет собой окружность вследствие симметричности объекта.

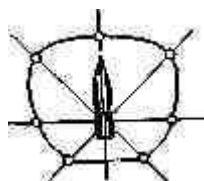


Рис. 11.13. Кривая светораспределения пламени осветительной звездочки в плоскости, проходящей через ось изделия

Отмеченная неравномерность светораспределения учитывается в некоторых конструкциях осветительных изделий, в которых горящие факелы располагают горизонтально. При этом достигается наиболее высокая и равномерная освещенность местности.

§ 8. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ИК-ИЗЛУЧАТЕЛЯХ

Пиротехнические инфракрасные излучатели нашли применение в ракетно-космической технике на беспилотных мишенях, используемых для испытания ракет с ИК-головками самонаведения, в системах слежения за ракетами, спутниками и другими космическими аппаратами для определения их положения и траектории. Пиротехнические ИК-излучатели широко применяются в качестве ложных целей и оптических ловушек, которые выстреливаются с самолетов, боевых головок баллистических ракет, кораблей, крылатых ракет и других теплоизлучающих объектов для отвлечения от них ракет, имеющих инфракрасные головки самонаведения.

Пиротехнические ИК-излучатели так же, как и осветительные средства, должны обеспечивать определенную интенсивность излучения в течение заданного промежутка времени. Кроме того, задается спектральный состав излучения, который определяется спектральной чувствительностью применяемого приемника или спектральными характеристиками излучения имитируемого объекта (для ложных целей).

На рис. 11.14 представлена типичная конструкция пиротехнического ИК-излучателя для систем слежения за целью. Он представляет собой цилиндрическую металлическую оболочку, запрессованную в несколько приемов пиротехническим составом. Воспламеняется ИК-излучатель либо при помощи электрозалалов, либо путем передачи огня от внешнего источника.

На рис. 11.15 представлен пиротехнический ИК-излучатель, моделирующий абсолютно черное тело. В нем для нагревания графитовых стенок конической полости используется малогазовый пиротехнический состав термитного типа (алюминий+ окись железа + бор + хромат бария + связующее).

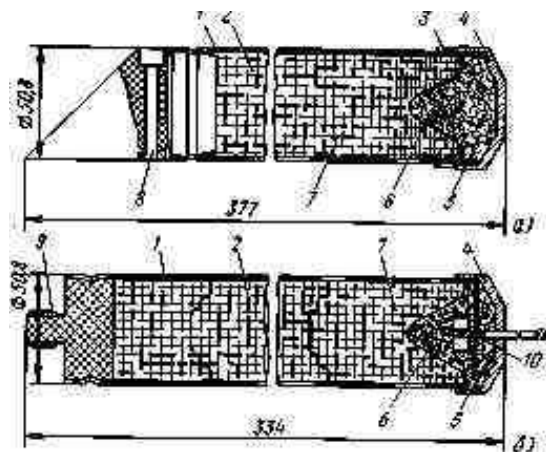


Рис. 11.14. ИК-излучатели для систем слежения за целью: а-с лучевым воспламенением; б-с электрозапалами: 1—стальной или алюминиевый корпус; 2—основной состав; 3—запальные отверстия; 4- крышкапластмассовая; 5—заполнитель из пенопласта; 6—воспламенительный состав; 7—промежуточный состав; 8—отверстие для крепежного болта; 9—резьбовый хвостовик для крепления; 10—электрозапал

ИК-излучатель, моделирующий абсолютно
/—излучающий конус; 2— втулка из графита,
3— малогазовый пиротехнический термитный

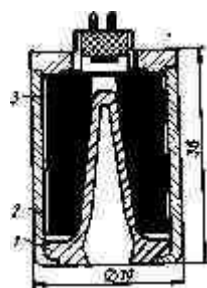


Рис. 11. 15. Пиротехнический черное тело:
сапфира или плавленого кварца;
состав

В табл. 11.13 приведены характеристики некоторых стандартных американских ИК-излучателей.

Таблица 11.13

Характеристики пиротехнических ИК-излучателей

		Размеры, мм		Выходной по		
Индекс	Количество			ток излучения,	Время	
	состава, кг			единице телес	горения, с	
		диаметр	длина	ного угла, Вт/стер*		
W111A и B W112A и B;	0,45	25,4	225— 256	150—250	40	
W211A и B W212A и B J	0,90	50,8	334— 377	1000	90	
* Для интервала длин волн 1,8—2,7 мкм.						
W137	0,68	35		228	450	40
W138	0,68	36		238	900	20

W203A	0,45	50		197	1000	40
W203B	0,5	50		222	1000	60
W203C	1,13	50		420	1000	40

Видимое и инфракрасное излучение

Видимый человеческим глазом свет занимает лишь часть всего диапазона электромагнитных колебаний, как это показано на рис. 11.16. Инфракрасные лучи имеют длины волн от 0.76 мкм

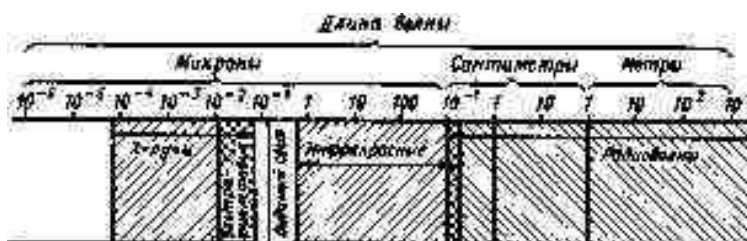


Рис. 11.16. Положение инфракрасного излучения в общем спектре электромагнитных колебаний

1000 мкм, т. е. больше, чем видимый свет, и меньше, чем ультракороткие радиоволны. В настоящее время весь диапазон инфракрасных волн условно делят на два участка: на собственно инфракрасные волны и тепловые.

Лучистая энергия в инфракрасной области спектра испускается при колебаниях атомов, групп атомов и молекул, а также при изменении вращения молекул газообразных, жидких и твердых веществ. Поэтому одним из способов генерирования инфракрасного излучения является простое повышение температуры тела, выбранного в качестве излучателя. Каждое тело в зависимости от его температуры и состояния поверхности обладает тем или иным излучением. Большая часть этого излучения при температуре, не большей чем 2000—3000° С, лежит, как показано на рис. 11.8, в инфракрасной области.

Свойства инфракрасного излучения в основном не отличаются от свойств видимого света; оно подчиняется приведенным выше (гл. VI) законам излучения АЧТ.

ИК-лучи лучше, чем видимый свет, проходят через атмосферу при наличии дымки, дождя, снегопада, слабого тумана. Эти особенности инфракрасных лучей учитываются при их практическом применении.

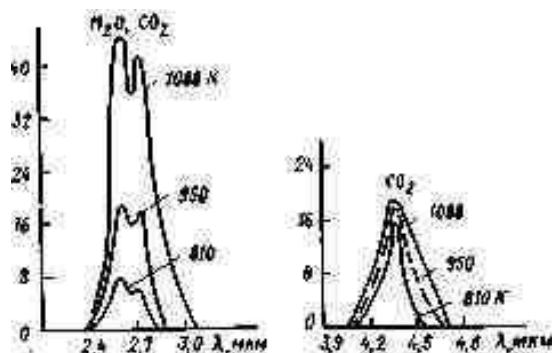


Рис. 11.17. График излучения раскаленной газовой струи реактивного двигателя и струи углекислого газа

Объекты, имеющие высокую температуру, сами являются мощными источниками инфракрасного (теплого) излучения. К таким объектам относятся двигатели самолетов, танков, кораблей, тепловые электростанции и т. п. Так как пиротехнические источники инфракрасного излучения в последнее время используются для имитации ИК-излучения подобных рода объектов, то следует коротко сказать об излучении самолетов и ракет. На рис. 11.17 приведен график излучения раскаленной газовой струи реактивного самолетного двигателя. Кинетический нагрев обшивки самолетов и ракет, летающих с большими скоростями, обуславливает их значительное инфракрасное излучение. Так, например, бомбардировщик, летящий на высоте 30 км со скоростью, соответствующей $M=3$, излучает впереди себя вдоль продольной оси 4-ЮЗ Вт/стер, а головная часть баллистической ракеты, летящая со скоростью, соответствующей $M=10$, на высоте 40 км излучает впереди себя вдоль оси 6-104 Вт/стер [50].

Энергетические характеристики пиротехнических источников ИК-излучения

Если лучистая энергия видимого излучения обычно измеряется в описанных выше светотехнических единицах, то инфракрасное излучение, которое невидимо и интенсивность зрительного восприятия которого равна нулю, оценивается в энергетических единицах.

В табл. 1.1.14 приведены основные энергетические характеристики ИК-излучения.

Таблица 11.14

Энергетические величины и единицы

Термин	Определение	Единица измерения
Энергия излучения (лучистая энергия)	Энергия, переносимая излучением	Дж
Объемная плотность энергии излучения	Количество энергии излучения, приходящейся на единицу объема, в котором распространяются электромагнитные волны	Дж/м ³
Поток излучения (мощность потока излучения)	Мощность лучистой энергии или количество энергии, излучаемой, поглощаемой или переносимой в единицу времени	Вт
Энергетическая сила	Излучаемый лучистый поток, при	Вт/стер

света (сила излучения)	ходящийся на единицу телесного угла	Вт/м ²
Энергетическая освещенность (облученность или плотность облучения поверхности)	Лучистый поток, падающий на единицу поверхности	
Энергетическая светимость (плотность излучения поверхности)	Лучистый поток, излучаемый или отражаемый единицей поверхности во всех направлениях	Вт/м ²
Энергетическая яркость (лучистость)	Излучение лучистой энергии в определенном направлении с единицы поверхности	Вт/стер-м ²
Количество облучения	Произведение энергетической освещенности на длительность облучения, равное количеству лучистой энергии, упавшей на единицу площади поверхности за время t	ДЖ/М ²
Выход излучения	Выход лучистой энергии на единицу подведенной мощности другого вида энергии	

О методах экспериментального измерения инфракрасного излучения будет сказано ниже. Имея полученные экспериментально данные о средней энергетической силе света и времени горения И К-источника (факела, заездки, излучателя), можно рассчитать характеристики, относящиеся непосредственно к составам ИК-излучения: удельное количество излучения, выход излучения, энергетическую яркость и энергетический к.п.д.

§ 9. ФОТОМЕТРИРОВАНИЕ И РАДИОМЕТРИРОВАНИЕ ПЛАМЕН ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Основой практического фотометрирования и радиометрирования пламен является измерение освещенности или энергетической освещенности (облученности) E соответствующих приемников.

По освещенности или облученности рассчитывают силу света (излучения), пользуясь уравнением $I=ER^2$

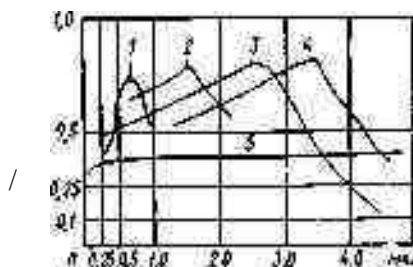


Рис. 11.18. Кривые спектральной чувствительности фотоэлементов:

—селеновый; 2—сернисто-висмутый; 3—сернисто-свинцовый; 4—селенисто-свинцовый; 5—термоэлемент

Приемниками лучистой энергии для видимой части спектра в основном служат фотоэлементы. Для ИК-излучения наряду с фотоэлементами и фотосопротивлениями применяют термоэлементы, болометры и оптико-акустические приемники. Для наиболее точных измерений ИК-излучения пользуются спектрометрами с быстрой разверткой спектров во времени.

Основными характеристиками любого приемника излучения являются его спектральная и интегральная чувствительность, а также их стабильность во времени-

Спектральная чувствительность — это чувствительность приемника к излучению с различной длиной волны; она определяется природой вещества, из которого сделан в приборе светочувствительный слой, и может изменяться в широких пределах от 0,3 до 5 мкм (рис. 11.18).

Такие приемники лучистой энергии, как термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники, не обладают избирательной чувствительностью к излучению в различных участках спектра.

Вместе с тем на практике часто требуется измерить силу излучения не в широком диапазоне, воспринимаемом приемником, а на узком участке, соответствующем чувствительности человеческого глаза, фотоматериала или оптической системы. Для осуществления этой задачи применяются светофильтры, представляющие собой пластинки, пропускающие только излучение определенного спектрального состава. Для видимой части спектра используются цветные стекла, для ИК-фильтров — специальные стекла, слюда, фтористый литий, каменная соль, сильвин, бромистый калий и др.

Фотоэлементы непосредственно преобразуют лучистую энергию в электрическую; это явление называется фотоэлектрическим эффектом. Величина фотоэффекта характеризуется двумя законами.

1. Законом Столетова: фотоэлектрический ток прямо пропорционален падающему на фотоэлемент лучистому потоку.
2. Законом Эйнштейна: максимальная энергия фотоэлектронов возрастает с увеличением частоты падающего света независимо от его интенсивности. Измеряя фототок, образующийся в фотоэлементе, можно определить освещенность (облученность) у создаваемую источником излучения.

В настоящее время силу ювета осветительных средств измеряют при помощи различных объективных, фотоэлектрических приборов (люксметров). Фото - электрический люксметр состоит из двух основных частей: светоприемника (состоящего из одного или нескольких фотоэлементов, снабженных соответствующими светофильтрами) и прибора для измерения фототоков.

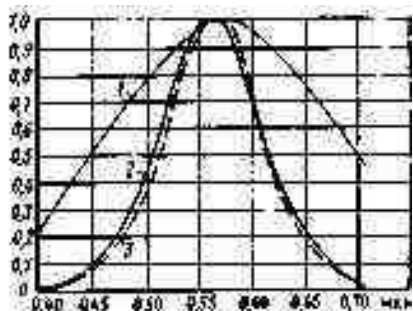


Рис. 11.19. Кривые спектральной чувствительности селенового фотоэлемента (1), человеческого глаза (2) и селенового фотоэлемента с компенсационным светофильтром (3)

При фотометрировании пиротехнических пламен широкое применение нашли селеновые фотоэлементы.

При освещении селенового фотоэлемента, замкнутого на какой-либо измерительный прибор, в цепи возникает электрический ток,

сила которого сравнительно продолжительное время остается пропорциональной количеству падающего на фотоэлемент света.

Сила фототока определяется общей или интегральной чувствительностью и спектральной чувствительностью фотоэлемента.

Интегральная чувствительность — это отношение силы тока, полученной в цепи фотоэлемента, к вызывающей ее световой мощности. Для современных селеновых фотоэлементов она составляет 400—500 мкА/лм (микроампер на люмен) при площади фотоэлемента $\sim 10 \text{ см}^2$.

Как видно из графика (рис. 11.19), спектральная чувствительность селенового фотоэлемента (кривая 1) близка к спектральной чувствительности 'среднего человеческого глаза (кривая 2).

Для точного приведения чувствительности фотоэлемента к чувствительности человеческого глаза пользуются желто-зелеными компенсационными светофильтрами (кривая 3). Эти светофильтры подбирают индивидуально к каждому фотоэлементу с таким расчетом, чтобы значительное ослабление силы света приходилось на область длин волн 0,40—0,53 и 0,58—0,70 мкм. Для удобства пользования фотоэлемент со светофильтрами вставляют в оправку, которая имеет оптический визир для точной наводки фотоэлемента, контактные винты для подключения проводов и резьбовое отверстие для установки фотоэлемента на штатив.

Электроизмерительные приборы, применяемые при фотометрировании (радиометрировании), конструктивно оформляются или в виде стрелочного гальванометра или в виде шлейфного осциллографа. Схема установки для измерения силы света изображена на рис. 11.20. Луч света от осветителя 2 через диафрагму 3 по-

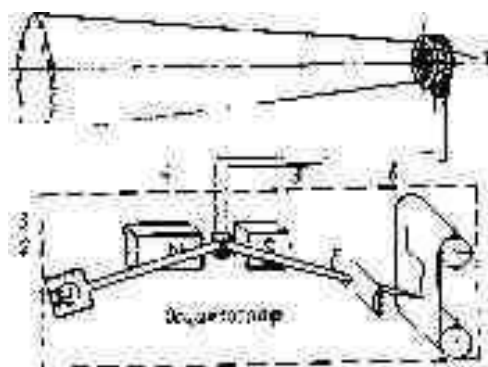


Рис. 11.20. Схема измерения силы света:

1—светоприемник; 2—осветитель; 3—диафрагма; 4—шлейф; 5—цилиндрическая линза; 6—фотобумага

дает на зеркало 4. Отраженный луч фокусируется линзой 5 и попадает на движущуюся фотобумагу или фотопленку 6. При равномерном движении фотоматериала и при изменении величины фототока вследствие изменения освещенности фотоэлемента в процессе горения факела на фотоматериале записывается осциллограмма процесса горения.

Для того чтобы перейти от электрических величин к световым (или энергетическим), необходимо приемник с электроизмерительным прибором проградуировать по эталонному источнику излучения.

Градуировка заключается в определении цены деления шкалы гальванометра или цены 1 мм высоты осциллограммы в лк или Вт/м². В качестве эталонных источников видимого излучения применяют светоизмерительные лампы, в качестве эталонов инфракрасного излучения — различные модели абсолютного черного тела. В последнее время созданы высокотемпературные эталоны абсолютного черного тела (3000° К), поскольку этот режим является наиболее характерным для большинства пиротехнических ИК-излучателей. Применение при градуировке подобного эталона позволяет исключить радиометрическую ошибку, связанную с тарировкой при низких температурах.

Размер и форма пламени зависят также от условий горения состава. Особенно большое влияние на силу излучения оказывают обдув пламени воздухом с большой скоростью (более 100 м/с), горение составов в вакууме или под давлением и поглощение излучения остывшими продуктами горения составом (дымом).

Отражение излучения окружающими предметами, прозрачность воздуха, температура и влажность атмосферы могут вносить значительные погрешности в результаты измерения характеристик излучения. Поэтому в полевых условиях невозможно обеспечить воспроизводимость результатов измерений.

Для измерения силы света и времени горения пиротехнических изделий пользуются фотометрическими камерами, в которых устраняется влияние внешних условий, обеспечивается удаление дыма и создается возможность проведения испытаний в дневное время. Типовая фотометрическая камера большой модели (рис. 11, 21) имеет вид коридора прямоугольного сечения шириной 2—3 м высотой 2,5—4 м и длиной 40—50 м, на одном конце которого имеются помещения для аппаратуры и персонала, а на другом — горн для сжигания и вентиляционная система.

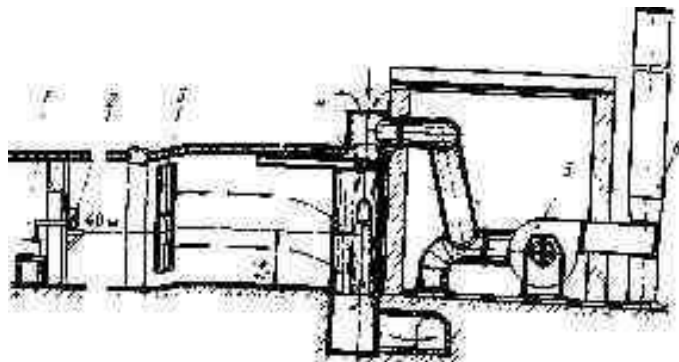


рис. 11.21. Схема фотометрической камеры:

1—осциллограф 2—светоприемник; 3—жалюзи для подачи воздуха; 4—подъемник; 5—вентилятор; 6—дымовая труба

Горн для сжигания представляет собой вертикальную шахту круглого или прямоугольного сечения, футерованную изнутри огнеупорным кирпичом и снабженную воздуховодами для подачи воздуха и отсоса продуктов горения с определенной скоростью.

Стены горна в процессе эксплуатации покрываются белыми шлаками, многократно отражают световой поток, идущий от пламени, и создающими на приемнике лучистой энергии дополнительную облученность, которая в некоторых случаях может превышать основную. Это приводит к значительным погрешностям в результатах измерения. Поэтому во время испытаний с помощью люксметра и эталонной лампы определяют отражательную способность (коэффициент многократного отражения n) горна и вносят затем соответствующую поправку.

В зависимости от назначения пиротехнического изделия его устанавливают соответствующим образом в потоке воздуха в камере (рис. 11.22). Это имеет значение, так как пламя пиротехнического изделия излучает в различных направлениях различное количество света.

Во время сжигания изделий фиксируют не только силу света, но также время и характер горения (равномерность, пульсация и т. д.).



Рис. 11.22. Расположение осветительных изделий при фотометрировании:

a—сжигание беспарашютных звездок; *б*—сжигание парашютных факелов; *в*—сжигание факелов артиллерийских снарядов и мин

ГЛАВА XII

ФОТООСВЕТИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Эти составы применяются для получения кратковременных световых вспышек с силой света от нескольких миллионов до нескольких миллиардов свечей и продолжительностью до десятых долей секунды. В отличие от других пиротехнических составов фотоосоставы, как правило, используются почти всегда в порошкообразном состоянии.

Основное назначение фотосоставов — использование в фото-авиабомбах и фотопатронах, которые применяются в качестве искусственных источников света при ночном воздушном фотографировании для разведки или контроля результатов бомбометания и т. п.

Кроме этого, фотосоставы широко используются в тех случаях, когда требуется получить короткую и яркую вспышку света, а иногда и сильный резкий звук: например, для имитации вспышек при стрельбе из орудий, атомных взрывов, разрывов снарядов, для корректировки стрельбы, для обозначения траекторий ракет, а также в качестве световых имитаторов, отмечающих срабатывание отдельных узлов ракет (боевых частей, взрывательных устройств и т. п.).

§ 1. НОЧНОЕ ВОЗДУШНОЕ ФОТОГРАФИРОВАНИЕ

Весьма важными являются работы по созданию новых высокоэффективных средств разведки. Известно, что за рубежом создаются комплексные системы разведки, включающие различные технические средства: фотографические, радиолокационные, оптические, акустические, сейсмографические, радиологические, инфракрасные, лазерные, телевизионные и др.

Современные самолеты-разведчики летают на больших (до 30 км) или малых (менее 0,5 км) высотах со скоростью до 3 М, радиус действия их достигает 4000 юм. На борту устанавливается сложная аппаратура для поиска и опознавания объектов одновременно по нескольким признакам.

Стратегический разведчик за 1 ч полета со скоростью, соответствующей $M=2,5$, на высоте более 27 км может разведать территорию площадью более 260000 км²; аэрофотоаппаратура обеспечивает разрешающую способность до 100 линии на 1 мм.

В процессе воздушной разведки осуществляется автоматическое управление экспозицией, работой осветительных систем и автоматическая компенсация сдвига изображения. На некоторых самолетах имеется система съема информации в реальном масштабе времени и передачи данных на наземные пункты.

По достоверности, объему и качеству информации аэрофоторазведка превосходит все другие способы воздушной разведки.

Особую ценность представляет ночное воздушное фотографирование так как переплутывание войск и техники, накопление сил на исходных рубежах и т. п. осуществляются преимущественно под покровом темноты, в ночное время.

В качестве источников света при ночном воздушном фотографировании использовались:

— мощные прожекторы с газонаполненными (ксеноновыми) импульсными лампами или с ртутными лампами непрерывного свечения

— пиротехнические источники (фотоавиабомбы, фотопатроны, осветительные авиабомбы).

В лазерных системах используют световой луч генерируемый газовым лазером непрерывного излучения. Луч сканирует местность в направлении, перпендикулярном направлению полета самолета. Отраженное от местности излучение фиксируется на аэроплёнке.

В настоящее время в авиации в качестве искусственных источников света используют фотоосветительные авиабомбы (ФОТАБ) — для фотографирования с больших высот и осветительные фотопатроны (ОФП) — для съемки с малых высот. Современный комплекс ночного воздушного фотографирования состоит из следующих элементов:

1. Носитель—пилотируемый или беспилотный самолет.
2. Источник света — ФОТАБ или ОФП с устройствами для их транспортировки на самолете и сбрасывания.
3. Ночные аэрофотоаппараты (НАФА).
4. Фотоматериалы.
5. Устройства для управления работой НАФА.

Первоначально пользовались фотоаппаратами с затвором Приблизительной синхронизации, который открывался за 2,5 с до срабатывания фотобомбы и закрывался через 2,5 с после вспышки

Время экспонирования фотопленки в этом случае равнялось продолжительности вспышки.

Аэрофотоснимки, полученные таким способом, имели большой сдвиг изображения в результате перемещения аэрофотоаппарата относительно земной поверхности, а также часто оказывались засвеченными наземными источниками света (пожары, разрывы снарядов и др.), которые оставляли на пленке продольные следы. Вследствие этого часто нельзя было добиться детального дешифрования аэрофотонегативов.

Поэтому в дальнейшем стали применять НАФА с затворами точной синхронизации, которые открывались автоматически при помощи фотоэлектрических устройств, срабатывающих под действием света фотобомбы. Так как интенсивность излучения фотовспышки изменяется во времени — быстро нарастает до максимума, а затем сравнительно медленно падает, — то затвор НАФА и фотоэлектрический автоспуск настраивают так, чтобы объектив фотоаппарата был открыт как раз в период наибольшей силы света вспышки. На рис. 12.1 приведены совместные графики работы затворов НАФА и изменения силы света вспышки фотобомбы [80]. Для экспонирования аэропленки используется только часть световой энергии вспышки, пропорциональная незаштрихованной площади кривой «свет—время» (см. рис. 12.1).

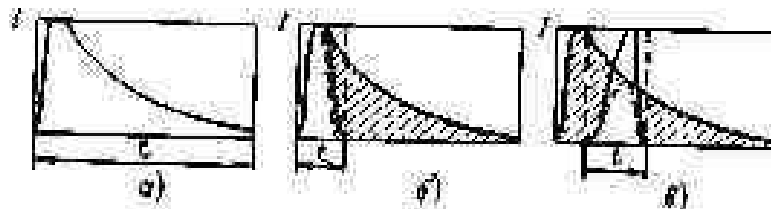


Рис. 12.1. Совместные графики работы затвора НАФА и излучения вспышки фотобомбы:

д—для затвора приближенной синхронизации (отверстие затвора открыто в течение всего времени вспышки); б—для затвора, работающего на открывание; в—для затвора, работающего на открывание и закрывание; t —время экспозиции

На рис. 12.2 схематически представлено оборудование самолета-разведчика для ночного фотографирования.

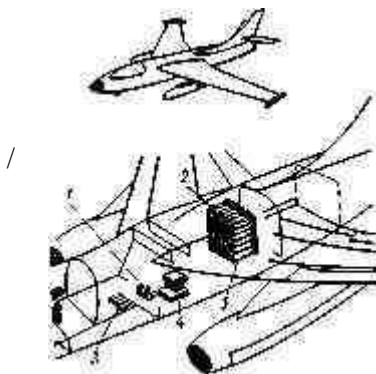
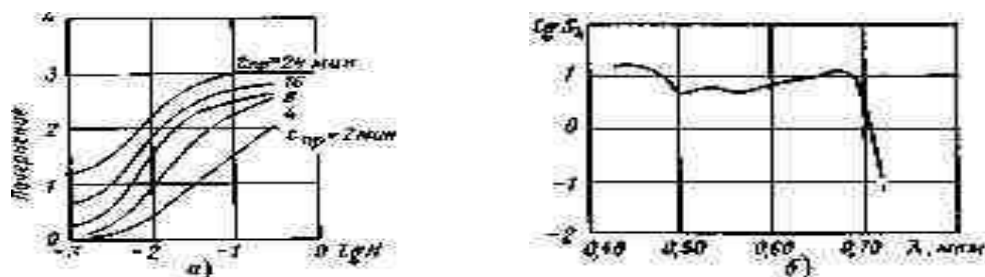


Рис. 12.2. Оборудование американского самолета-разведчика для ночного фотографирования:

—установка с тремя НАФА; 2—фотобомбы; 3—кассеты для выстреливания фотопатронов; 4—одиночный НАФА; 5—бомбодержатель

§ 2. ФОТОМАТЕРИАЛЫ

Фотоматериалы (аэрофотопленки), применяемые при аэрофотосъемке, разнообразны: они различаются по светочувствительности, контрастности, то спектральной чувствительности, фотографической широте и разрешающей способности. Изучение свойств фотоматериалов — сенситометрия — это специальный раздел научной фотографии. В СССР имеются общесоюзные стандарты на методы сенситометрических испытаний.



удовлетворительного качества при заданных условиях фотографирования (НАФА, скорость и высота полета).

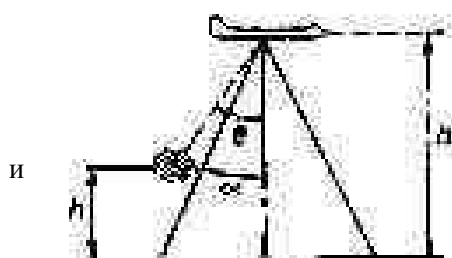


Рис. 12.5. Схема взаимного расположения НАФА, вспышки фотобомбы и фотографируемой местности:

—угол отставания ФОТАБ; α —половина угла зрения объектива НАФА; h —высота взрыва ФОТАБ; H —высота полета самолета

Конструктивные и баллистические качества фотоавиабомбы должны обеспечивать разрыв ее в заданной точке траектории. Сила света вспышки фотобомбы и высота ее разрыва над местностью определяют в основном количество освещения, получаемое фотографируемым участком местности, и равномерность его освещения.

Оптимальное положение точки взрыва фотобомбы обычно предварительно рассчитывается и зависит от высоты фотосъемки и скорости полета самолета, качества пленки, угла зрения и светосилы объектива НАФА и отражательной способности фотографируемой местности. Как показано на рис. 12.5, положение фотобомбы в момент разрыва может быть точно определено заданным углом отставания и высотой разрыва. Угол отставания должен быть значительно больше половины угла зрения НАФА, чтобы была исключена возможность попадания на аэропленку прямых лучей вспышки ФОТАБ.

При нормальной величине угла отставания θ оптимальная высота разрыва фотобомбы h , при которой потребная сила света ФОТАБ будет минимальной, равна примерно 0,6 высоты полета H .

Конструкция фотоавиабомбы должна допускать возможность регулирования высоты разрыва и угла отставания бомбы. Это достигается использованием дистанционных взрывателей, а также применением различных тормозных устройств, увеличивающих аэродинамическое сопротивление бомбы и соответственно ее отставание от самолета.

Должно быть обеспечено единообразие характеристик фотобомб; светотехнические и временные характеристики вспышки отдельной бомбы не должны значительно отклоняться от величин, установленных для фотобомб данного типа.

Кроме того, фотобомбы должны удовлетворять требованиям простоты и безопасности процесса снаряжения и эксплуатации, неизменности состава снаряжения и основных характеристик при долговременном хранении.

Фотобомбы ВВС различных стран содержат обычно следующие основные элементы: стальной цилиндрический корпус с ушками для подвески, стабилизатор, механический дистанционный взрыватель, контрольные устройства, тормозное устройство, пиротехническое снаряжение.

По типу применяемого снаряжения фотобомбы разделяют на:

- 1) ФОТАБ, снаряжаемые фотосмесями;
- 2) ФОТАБ металлопылевого типа;
- 3) ФОТАБ раздельного снаряжения (с «сегрегированным» окислителем).

Первые образцы фотобомб снаряжались фотосмесями, применявшимися в ту пору в бытовой фотографии, т. е. смесями магниевого порошка и порошка какого-либо окислителя. Позже было установлено, что магниевые фотосмеси дают растянутые вспышки с относительно невысокой силой света. Путем замены магния порошком сплава Al—Mg удалось существенно повысить светотехнические характеристики фотобомб.

На рис. 12.6 показано устройство фотоавиабомбы, снаряженной фотосмесью, а в табл. 12.1 приведены основные характеристики некоторых фотобомб этого типа.

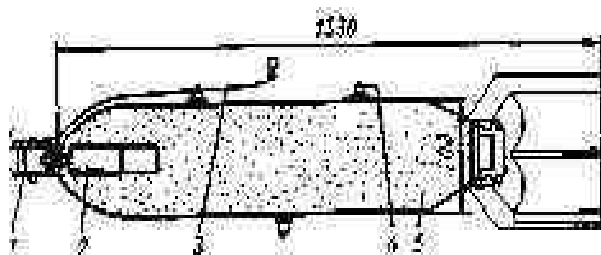


Рис. 12.6. Схема типичной фотобомбы, снаряженной фотосмесью:

1—дистанционный взрыватель; 2—разрывной заряд; 3—контрольная проволока; 4—подвесное ушко; 5—фотосмесь

Таблица 12.1

Характеристики ФОТАБ, снаряженных фотосмесями

Страна	Индекс бомбы	Длина и диаметр мм	Общая масса кг	Количество фотосмесей кг	Максимальная сила света млн. св.	Время достижения максимальной силы света мс	Света млн. св.	сумма св*с	Продолжительность вспышки мс
							Общая	за лучшую 40 мс	
		е. Термин кению фото	«лучшие вспышки»	и. озна и.	чает от	резок в	ремени,	отвеча	ющий
США	M120	1330X203	68	32	3490	6	165	76	153
США	M120A1	1330X203	76	37	4490	6	223	96	188
США	T-94 (опытная)	1765X477	420	204	5600	6,5	666	163	299
СССР	ФОТА Б-50 (35)	890x203	35	18	500	8,5	38		160
	(устаревшая)								

шая)								
------	--	--	--	--	--	--	--	--

Типичная кривая свет — время вспышки фотобомбы представлена на рис. 12.7.

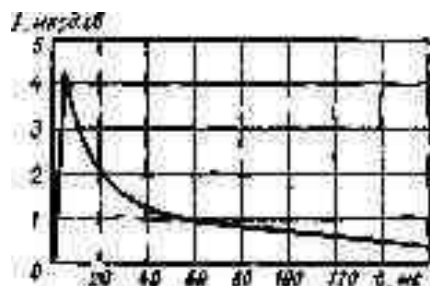


Рис. 12.7. Кривая свет — время вспышки американской фотобомбы М-120А1, снаряженной фотосмесью

Фотобомбы, снаряженные фотосмесями, довольно опасны в эксплуатации, так как легко детонируют при простреле пулями или осколками. Разработка более безопасных фотобомб, проводившаяся в ряде стран, завершилась созданием так называемых металлопылевых фотобомб. Их снаряжают металлическими порошками магния, алюминия или А1—Mg сплава. В таких бомбах по оси заряда металлического порошка размещается воапламенительно-разрывной заряд (ВРЗ) из взрывчатого вещества (тетрил, тротил+алюминий и др). При взрыве бомбы продукты сгорания ВРЗ распыляют порошок металла в воздухе и воспламеняют его. Сгорая за счет кислорода воздуха, металлический порошок образует пламя больших размеров с ярким кратковременным свечением. Пламя имеет форму кольца с характерной несветящейся зоной в центре, наличие которой обусловлено газообразными плохо излучающими продуктами разложения ВРЗ. В некоторых случаях (например, немецкая бомба ВЛС-50) металлический порошок (А1-лудра) выбрасывается с помощью подвижной диафрагмы через хвостовой срез корпуса и образует три сгорания яркую огневую трассу. Было установлено, что создать фотобомбы удовлетворительного качества «а основе магниевое порошка невозможно. Наилучшие результаты были получены при применении порошка сплава А1—Mg.

Стандартная американская ФОТАБ металлопылевого типа (М122), имеющая общий вес 50 кг, снаряжена 34 кг порошка сплава А1—Mg 35/65 с размером частиц 20 ± 5 мк и осевым цилиндрическим ВРЗ диаметром 25 мм, содержащим 0,9 кг сплава тротила с алюминием 70/30. Бомба дает вспышку с $\text{шх} = 820$ млн. ед (кд), временем достижения максимума 40 мс и светосуммой за лучшие 40 мс 32 млн. св. с. Кривая свет — время вспышки этой (бомбы представлена на рис. 12.8. Бомба позволяла получать аэронегативы удовлетворительного качества с высот до 6 км.

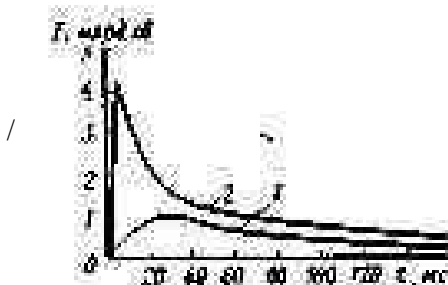


Рис. 12.8. Кривые, свет — время:

— для металлопылевой фотобомбы (М-122); 2— для фотобомбы (М-120А1), снаряженной фотосмесью

Стремясь совместить положительные качества бомб обоих описанных выше типов — большую силу света бомб с фотосмесями и безопасность к прострелу пулей или осколком, присущую бомбам металлопылевого типа, разрабатывали фотобомбы раздельного снаряжения, в которых осевой тротильный ВРЗ, алюминиевый порошок и окислитель —

перхлорат калия — помещались отдельно в коаксиальных (имеющих одну и ту же ось) цилиндрах, так что слой окислителя находился между ВРЗ и металлом.

§ 4. ФОТО ПАТРОНЫ

Для съемки со средних и малых высот (от 0,5 до 2,6 км) применяют фотоосветительные патроны (фотопатроны); их транспортируют в многоствольных кассетах, из которых выстреливают в момент фотосъемки.

Фотопатрон (рис. 12.9) содержит заряд фотосмеси и замедлительно-воспламенительные устройства (ЗВУ), помещенные в алюминиевую оболочку;

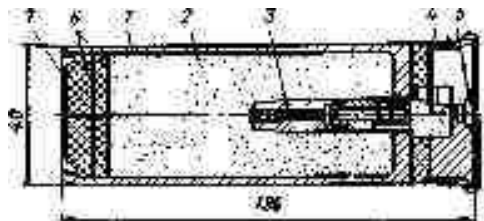


Рис. 12.9. Устройство типичного фотопатрона:

1—оболочка фотозаряда; 2—фотосмесь; 3—замедлительно-воспламенительное устройство (ЗВУ); 4—вышибной пороховой заряд; 5—капсюльная втулка; 6—пыжи фотозаряда; 7—крышка патрона

она, в свою очередь, помещается вместе с небольшим вышибным зарядом дымного пороха в наружную алюминиевую гильзу патрона, снабженную электровоспламенительной втулкой. Электрический импульс воспламеняет капсюльную втулку, последняя воспламеняет вышибной пороховой заряд. Давлением пороховых газов выстреливается заряд с фотосмесью и одновременно воспламеняется ЗВУ, а затем срабатывает капсюль-детонатор и взрывает заряд фотосмеси. В этот момент и производится экспонирование аэропленки. Фотопатроны имеют ЗВУ с различным временем замедления. Выбор времени замедления зависит от скорости полета самолета при аэрофотосъемке; время замедления тем меньше, чем больше скорость самолета. В табл. 12. 2 приведены основные характеристики американских фотопатронов.

Таблица 12.2

Основные характеристики фотоосветительных патронов

Тип патрона	Длина и диаметр мм	Общий вес г	Количество фотоосмесей г	Максимальная сила света млн. св. (кд)	Время достижения максимальной вспышки мс	Продолжительность вспышки	Свето сумма млн. св. с		Время замедления с	Количество патронов в кассете
							Общая	за лучшие 40 мс		
M112	196X40	454	198	110	3	30	1,4		1; 2 или 4	50
M123A1	213X74	3175	771	240—265	4	40	5—6	4,8	2; 4 или 6	20

Кассеты с фотопатронами монтируются обычно внутри фюзеляжа самолета или на подкрыльевых пилонах. Кассеты заблокированы с фотоаппаратом через шаговый включатель, который задает определенный темп чистреливания фотопатронов. Интервал между вспышками устанавливается в зависимости от скорости полета самолета и необходимого линейного перекрытия аэроснимков. На современных самолетах-разведчиках обычно имеется несколько кассет с числом фотопатронов 100 и более. Это дает возможность производить маршрутную ночную аэрофотосъемку (рис. 12.10).

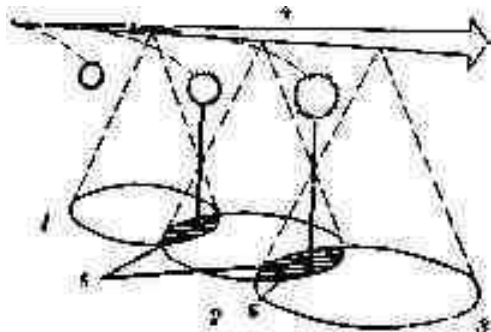


Рис. 12. 10. Схема съемки маршрута с использованием фотопатронов:

1, 2, 3 — снимаемые последовательно участки местности; 4 — направление полета; C, — интервал между вспышками (или интервал между снимками); f — перекрытие снимков

§ 5. ФОТОСОСТАВЫ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СВЕТОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВСПЫШЕК И СВОЙСТВА ФОТОСОСТАВОВ

Фотоосветительные составы делятся на две группы: фотосмеси — механические смеси тонкоизмельченных порошков металлов (алюминия, магния и их сплавов) и кислородсодержащих юлей (KC104, Ba(NO3) 2 и др.) и порошки металлов, чистые или с некоторыми добавками, благоприятствующими их диспергированию при взрыве ВРЗ и быстрому воспламенению и сгоранию в кислороде воздуха.

Фотосмеси для получения большой силы света должны иметь высокую калорийность — более 2 ккал/г (8,4 кДж/г). Исходя из этого в качестве горючих в фотоомесях применяют порошки высококалорийных металлов: магния, магниевых сплавов, алюминия, а иногда также циркония и титана. При выборе металлического горючего и окислителя

руководствуются тем же соображениями, что и при выборе компонентов для осветительных составов.

В некоторых случаях к двойной смеси окислителя и горючего для получения необходимых времени горения, цвета пламени и т. п. добавляют специальные вещества, окрашивающие пламя и другие добавки.

В табл. 12.3 приведены типичные составы фотосмесей, применяемых в ФОТАБ и фотопатронах, а также в зарядах-маркерах и световых имитаторах (см. § 7 этой главы).

Таблица 12.3 Американские составы для фотовспышек и зарядов-маркеров

№ по пор.	Рецепт, %	№ по пор.	Рецепт, %
1	Магний — 34 Алюминий — 26 Перхлорат калия — 40	5 (опытный)	Кальций—80 Перхлорат натрия —20
2	Сплав Al—Mg 50/50—60 Перхлорат калия—40	6	Алюминиевый порошок—40 Перхлорат калия—60
		Патент США 3.473.472 (1969)	
4	Алюминий—40 Перхлорат калия—30 Нитрат бария—30	7 Смесь для светового маркера	Алюминий—30 Алюминиевая пудра—10 Нитрат бария—60

•К фотосмесям предъявляются следующие специальные требования: минимальная продолжительность вспышки, максимальная

сила света, наибольшее соответствие спектрального состава излучения вспышки спектральной чувствительности фотопленки.

Продолжительность вспышки, т. е. время свечения пламени, и время сгорания фотосмеси неидентичны. Время горения определяется скоростью химической реакции взаимодействия горючего и окислителя, а длительность свечения пламени — физическими процессами нагревания и остывания продуктов горения. Однако все же скорость реакции горения является решающим фактором, определяющим продолжительность вспышки.

Скорость сгорания фотосмеси, в свою очередь, зависит от рецепта смеси (т. е. от свойств применяемых компонентов и от их соотношения), от степени измельчения компонентов, плотности фотосмеси, характера и интенсивности начального импульса, и от количества одновременно сжигаемой фотосмеси и ее расположения в изделии.

Фотосмеси с магниевым порошком горят медленнее, чем смеси с порошками Al—Mg сплавов или с тонкодисперсными (порядка нескольких микрометров) порошками алюминия.

Смеси с перхлоратом калия сгорают быстрее, чем смеси с нитратами или сульфатами металлов.

Запатентовано большое количество различных рецептов фото-смесей, в том числе и с применением редкоземельных элементов в чистом виде и в виде соединений. Многие из

этих рецептов не нашли практического применения ввиду дефицитности применяемых в них соединений. Наиболее эффективными и доступными для практического использования оказались смеси KC104 с порошками алюминия или Al—Mg сплава.

В табл. 12.4 приведены светотехнические характеристики смесей на основе KC104.

Фотосмеси с NaNO_3 не применяются вследствие большой гигроскопичности этой соли.

Вспышки с наибольшей силой света дают фотосмеси с некоторой перегрузкой металлом. При этом избыточное количество горючего сгорает за счет кислорода воздуха.

Суммарный тепловой эффект при этом соответственно повышается, а размеры пламени также увеличиваются.

Как правило, самые короткие по времени вспышки дают смеси, в которых компоненты взяты в стехиометрическом соотношении. Сила света вспышек фотосмесей уменьшается при сжигании их в условиях пониженного давления.

Чем тоньше измельчены компоненты фотосмеси, тем быстрее она сгорает. При этом наибольшее значение имеет степень измельчения порошка металла.

Средний размер частиц горючего является важным параметром, определяющим светотехнические характеристики фотосмесей. Для смеси KC104/Al (60/40) только в случае применения порошка с размером частиц 22 ± 8 мк получают вспышки достаточной силы света.

Таблица 12.4

Светотехнические характеристики фотосмесей, содержащих KC104 и металлические горючие в стехиометрических соотношениях (ст) и с перегрузкой горючим (п) в количестве Н'/ол против стехиометрии [119]

Горючее	Тип состава	Максимальная сила света	Время достижения максимальной силы света	Полная светосумма	Прожительная вспышка	Доля вспышки	Удельная светосумма при расчёте на 1г горючего	Прирост удельной светосумы при перегрузке по отношению к стехиометрии
Кремний	ст и п				до 0,1	полная		
Алюминий	СТ	41	1,2	147	9	14	10,3	35
	П	41	1,7	226	11	16	13,8	
Магний	ст	18	1,2	142	16	24	10,0	15
	п	20	2,3	189	17	25	11,5	
Цирконий	ст	38	0,7	92	7	14	2,8	147
	п	55	0,9	278	11	23	6,9	
Титан	СТ	18	0,4	65	9	15	4,9	4
	п	16	1,3	80	12	21	5,1	

Кальций	ст	12	1,2	75	13	16	5,7	30
	п	13	1,7	115	15	19	7,4	
Бор	ст	0,5	23,0	18	68	89	3,5	85
	п	2	14,3	51	55	92	8,5	

Фотосмеси в порошкообразном состоянии сгорают с большими скоростями (сотни, а иногда и тысячи метров в секунду). Плотность набивки порошка существенно не сказывается на скорости горения состава.

Однако будучи запрессованными под большими давлениями в брикеты, фотосмеси сгорают так же, как быстрогорящие осветительные составы, т. е. с постоянной скоростью порядка 10—15 мм/с.

Скорость сгорания фотосмеси заметно зависит от характера и интенсивности начального импульса, а также от расположения его в заряде смеси. Для уменьшения времени сгорания фотосмеси применяется не тепловой импульс (заряд черного пороха, бикфордов шнур и т. п.), а взрывной импульс (капсюль-детонатор, шашки какого-либо ВВ и т. п.).

С увеличением количества одновременно сжигаемой фотосмеси скорость горения ее возрастает. При сжигании ее в количестве, превышающем 10—20 г, горение уже переходит во взрыв. Заряд фотосмеси, размещенный в виде компактной массы, сгорает быстрее, чем он же, рассыпанный в виде длинной дорожки.

Однако хотя при увеличении массы одновременно сжигаемого заряда скорость горения смеси увеличивается, продолжительность фотовспышки не уменьшается, а возрастает. Объясняется это увеличением общего времени горения, а также увеличением времени остывания продуктов сгорания.

Таблица 12.5

Количе	Общая	Время
ство	продолжи	от начала
состава,	тельность	вспышки
кг	вспышки,	до макси
	мс	мума
		излучения,
		мс
0,05	28	11
0,10	40	13
0,50	74	17
1,00	80	26

1,40	120	30
------	-----	----

В табл. 12.5 приведены данные о продолжительности вспышки для зарядов различного веса.

Сила света фотовспышки определяется следующими факторами:

- 1) теплотой сгорания смеси и зависящей от нее температурой пламени;
- 2) наличием в пламени твердых и жидких частиц продуктов горения с высокой излучательной способностью;
- 3) химическим составом фотосмеси, от которого зависят факторы 1 и 2, и спектральным составом излучения вспышки;
- 4) весом заряда фотосмеси;
- 5) размерами пламени вспышки;
- 6) прочностью оболочки.

С увеличением количества фотосмеси, сжигаемой одновременно, интенсивность вспышки возрастает. Однако это увеличение силы света непропорционально увеличению количества смеси. Из табл. 12.6 видно, что удельная сила света на 1 кг состава, характеризующая собой светоотдачу вспышки, резко падает с увеличением количества сжигаемого состава.

Таблица 12.6

Количество фотосмеси кг	Максимальная сила света	Удельная сила света на 1 кг смеси	Площадь проекции пламени м ²	Количество фотосмеси кг	Максимальная сила света	Удельная сила света на 1 кг смеси	Площадь проекции пламени м ²
0,05	8,5	170	0,36	0,50	43,7	80	3,60
0,10	15,3	153	0,75	1,00	50,2	50	6,50
0,20	22,6	113	1,35	1,40	52,9	38	7,30

Как видно из табл. 12.6, величина пламени возрастает до некоторых пределов почти пропорционально количеству фотосмеси, но при дальнейшем увеличении веса заряда возрастание размеров пламени, так же как и увеличение силы света, сильно замедляется. Для больших зарядов фотосмеси I_{max} возрастает пропорционально весу заряда в степени $2/3$.

Некоторое влияние на светоотдачу вспышки и особенно на ее продолжительность оказывает прочность оболочки, в которую заключен состав. В прочных металлических оболочках фотосмесь сгорает быстрее, чем в картонных.

Очень большое значение имеет также чувствительность фотосмесей к механическим и к тепловым воздействиям. Эти свойства определяют собой степень опасности изготовления фогосмесей, снаряжения ими фотобомб, а также возможность безопасной эксплуатации фото бомб.

Наиболее чувствительны к удару и трению смеси, содержащие в качестве окислителей хлораты и особенно перманганаты.

Томлинсон и Одрит указывают, что хлораты, смешанные с порошкообразными металлами, весьма чувствительны к удару и трению. Зарегистрированы случаи взрывов таких смесей. Поэтому предпочитают применять, где только возможно, более стойкий перхлорат калия.

Одна из наиболее широко применявшихся фотосмесей, состоящая из тонкоизмельченных порошков нитрата бария и сплава $Al-Mg$, по их мнению, не только легко воспламеняема, но чрезвычайно чувствительна к трению и к удару.

Особенно чувствительными к удару фотосмеси становятся в том случае, когда в них имеются даже незначительные примеси органических веществ.

В бомбах металлопылевого типа имеется разница в поведении алюминиевой пудры, магниевых порошков и порошка $Al-Mg$ сплава.

Сравнительно крупный алюминиевый порошок трудно воспламеняется и не может быть эффективно использован в метал-порошковых фотобомбах. Алюминиевая пудра требует довольно значительного по весу ВРЗ и дает более короткую вспышку, чем алюминиевый порошок, с меньшим временем достижения максимальной силы света. Магниевый порошок, для которого требуется ВРЗ значительно меньшего веса, дает вспышку значительно большей продолжительности с большим временем достижения максимума силы света. Магниево-алюминиевые сплавы занимают промежуточное положение. Отношение веса порошка металла к весу ВРЗ обуславливается разницей в воспламеняемости металлических горючих; магниевый порошок легче воспламенить, чем алюминиевый. Очевидно, чрезмерно крупные частицы не будут воспламеняться после распыления.

При взрыве ФОТАБ металлопылевого типа некоторая доля частиц металла спекается в частицы или комки довольно большого размера, диаметром до 250 мкм. Это приводит к снижению интенсивности вспышки и к увеличению ее продолжительности.

§ 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОВСПЫШЕК

К количественным характеристикам фотовспышек относятся максимальная сила света I_{max} вспышки в свечах; продолжительность всей вспышки t в секундах; время от начала вспышки до наступления максимума свечения t_{max}

Иногда при сопоставлении различных фотосмесей вычисляют также светосумму L .

Едельную светосумму вспышки $L_0 = L/m$, где m —вес сжигаемого состава, а также $L\Delta\phi$, т. е. эффективную светосумму, воспринимаемую фотоаппаратом для заданного времени выдержки затвора (например, $t = 1/25$ с).

Для полной качественной характеристики излучения необходимо наличие кривой спектрального распределения энергии, данных о цветной температуре и об изменении цветной температуры и спектрального распределения энергии в течение всего времени вспышки.

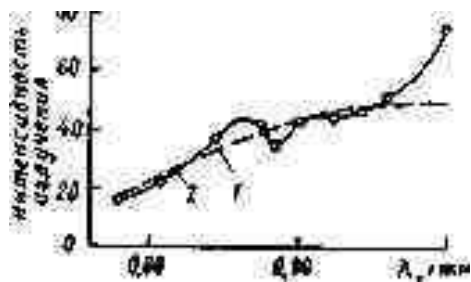


Рис. 12.11. Кривые спектрального распределения энергии, излучаемые:

1 — АЧТ при 2850 К; 2 — пламенем вспышки фотобомбы М-120, снаряженной фотосмесью

Определение количественных и качественных характеристик фотовспышек представляет значительные трудности вследствие кратковременности световых явлений, сопровождающих сгорание фотосмесей. Точное измерение количественных характеристик излучения фотовспышек стало возможным только после разработки фотоэлектрических люксметров, обеспечивающих запись изменения интенсивности свечения во времени.

Общую продолжительность вспышки вычисляют путем деления длины осциллограммы на линейную скорость перемещения фотоматериала. На спектрограммах излучения фотосмесей имеется интенсивный сплошной спектр, на фоне которого видны линии и полосы. Излучение линий и полос составляет обычно всего несколько процентов от общей энергии пламени.

Интенсивность сплошного спектра и положение максимума энергии излучения зависят от температуры пламени и от природы излучающих продуктов.

Путем соответствующей обработки спектрограмм строят график распределения энергии в спектре излучения.

На рис. 12.11 приведена типичная кривая спектрального распределения энергии излучения вспышки фотобомбы, снаряженной фотосмесью. Как видно, максимум излучения лежит в инфракрасной части спектра.

Следует заметить, что приведенная выше кривая спектрального распределения энергии характеризует суммарное действие всего излучения вспышки от начала горения до полного затухания свечения.

Иногда важно знать спектральный состав излучения в отдельные моменты вспышки. В таком случае спектрограмма снимается на фотоматериал, перемещающийся с известной скоростью в фокальной плоскости спектрографа.

Анализ спектрограмм, развернутых во времени, показал, что наиболее продолжительным является излучение в красной части спектра, наиболее кратковременным — в фиолетовой. Наиболее высокая цветная температура вспышки наблюдается в момент достижения максимальной силы света.

Следовательно, эффективность фотовспышек при прочих равных условиях определяется, в первую очередь температурой пламени.

При разработке фотоосветительных средств широко применяют скоростную киносъемку для исследования процессов формирования пламени.

§ 7. СВЕТОВЫЕ ИМИТАТОРЫ, ФОТОЗАРЯДЫ-МАРКЕРЫ

Световой и дымовой эффекты, сопровождающие взрыв небольших зарядов черного пороха, пиротехнических составов, а иногда и слабых взрывчатых веществ с дымоблескоусиливающими добавками уже давно используются для обозначения точки попадания боеприпасов (авиабомб, снарядов).

В послевоенное время, в связи с разработкой ракетных снарядов среднего и большого радиуса действия, возникла необходимость точной записи траекторий ракет при помощи различных регистрирующих устройств. Для отметки местоположения ракеты пользуются теперь специальными фотопатронами, которые выбрасываются из корпуса ракеты в полете на расстояние, достаточное для того, чтобы не повредить ракету.

В дальнейшем были разработаны устройства, которые выдают серию вспышек с определенным временным интервалом между ними.

Заряды-вспышки, называемые иногда световыми имитаторами или маркерами, применяются также для получения светового сигнала о срабатывании во время полета деталей ракет и снарядов, например взрывателя боевой части и т. п. Регистрируя вспышку теле фото или кинокамерой, можно точно определить момент времени и место срабатывания испытуемого узла.

ГЛАВА XIII

ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ

§ 1. ТРАССИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА

С принятием на вооружение армий ряда стр.ан малокалиберного нарезного оружия возникли большие трудности в корректировке огня, так как при стрельбе на большие дальности крайне трудно оценить расстояние и точку попадания пули. Потребность в устройствах, делающих видимой траекторию полета пули (снаряда), стала особенно острой в связи с оснащением армий автоматическим оружием, а также в связи с появлением быстро движущихся наземных и воздушных целей (танки, самолеты и т.п.).

Поэтому еще в начале первой мировой войны были разработаны и применялись трассирующие боеприпасы. Особенно широкое применение они нашли во вторую мировую войну, когда бронебойные и кумулятивные снаряды, зенитные осколочные снаряды малого калибра и почти все авиационные снаряды снабжали трассерами.

В послевоенный период трассеры стали применять также и в некоторых управляемых реактивных снарядах.

Назначение трассеров и требования к ним

Трассирующие средства (трассеры) при полете оставляют огневой (или дымовой) след (трассу) и делают видимой траекторию полета снаряда (пули, авиабомбы).

Трассер — это шашка из пиротехнического состава; состав запрессовывается непосредственно в корпус снаряда или в отдельную металлическую оболочку.

Трассирующие средства предназначаются для стрельбы по быстро движущимся целям. Но они часто используются и для подачи сигналов, для целеуказания, а также для фотог.афирования траектории при баллистических исследованиях и при отработке снарядов.

Трассеры используются также для наведения на цель реактивных противотанковых снарядов (ПТУРС), ракет «воздух — воздух», «воздух — земля», управляемых авиабомб и т. п.

К трассерам предъявляются следующие основные требования:

- 1) достаточная сила света и насыщенность цветом пламени, обеспечивающие хорошую видимость трассы ночью и днем при различном фоне на предельных дальностях;
- 2) достаточное время горения состава вплоть до встречи с целью при стрельбе на предельную дальность;
- 3) огневая трасса должна начинаться не ближе чем за 100 м от орудия, с тем чтобы не демаскировать стреляющего;
- 4) достаточная прочность конструкции, исключающая возможность демонтажа трассирующего устройства в стволе орудия или на траектории.

Классификация трассирующих средств

Различают трассеры к артиллерийским снарядам, к реактивным снарядам, к авиабомбам, к винтовочным пулям и к ружейному охотничьему выстрелу.

По пиротехническому эффекту трассеры подразделяют на огневые и дымовые. Дымовые трассеры, заполняемые желтым фосфором или составами цветных сигнальных дымов, оказались неэффективными и во вторую мировую войну применялись исключительно огневые. Большого размера дымовые трассеры иногда используются сейчас только для обозначения траекторий полета самолетов при различного рода показах и т. п.

По способу воспламенения трассеры подразделяют на:

- 1) воспламеняемые при выстреле пороховыми газами — лучевое воспламенение;
- 2) воспламеняемые при помощи специального капсюльного устройства или дистанционного взрывателя — механическое воспламенение;
- 3) воспламеняемые электрозаломом от источника тока, имеющегося на борту реактивного снаряда, — электрическое воспламенение.

По конструкции трассеры могут быть вкладными и запрессованными в корпус снаряда.

Вкладные трассеры — это *либо* безоболочные шашки, спрессованные из трассирующего состава (основного и воспламени-тельного) под большим давлением — от 300 до 900 МН/м² (от 3 до 9 т/см²), *либо* металлическая оболочка, в которую запрессован под таким же давлением тот же состав. Вкладной трассер помещается в соответствующее гнездо в дне снаряда или закрепляется на хвостовике взрывателя.

В трассерах второй группы состав запрессовывается *либо* непосредственно в корпус снаряда, *либо* в гнездо, имеющееся в дне снаряда.

По цвету пламени различают трассеры красного, белого, желтого и зеленого огня.

Известны трассеры с постоянной силой света, трассеры с силой света, возрастающей по мере удаления от стреляющего, трассеры с периодически изменяющейся силой света (мигающие, пульсирующие) и с меняющимся цветом трассы. В некоторых случаях, когда надо скрыть трассу от наблюдения противника или свести к минимуму ослепляющее действие трассы на стреляющего, используют так называемую «тлеющую» или «темную» («dim», «dark») трассу, которая не видима невооруженным глазом ни днем, ни ночью и предназначена для применения в комбинации с военными оптическими приборами ночного видения.

§ 2. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСТРОЙСТВЕ ТРАССЕРОВ

Трассирующие пули

Различают собственно трассирующие пули; бронебойно-трассирующие (БТ) и бронебойно-зажигательно-трассирующие (БЗТ).

Трассирующая пуля (рис. 13.1) — это плакированная оболочка, в которой помещается свинцовый сердечник и стаканчик с запрессованным в нем трассирующим составом (1,1 г). Время горения состава 3 с, что соответствует дистанции 1500 м.

Пуля БТ (рис. 13.2) имеет вместо свинцового стальной сердечник.

Было замечено, что при попадании в бензиновые баки трассирующие пули поджигают горючее. Поэтому первоначально трассирующие пули применяли также и в качестве зажигательных. На рис. 15.7 показана пуля БЗТ, отличающаяся от пули БТ наличием в ней зажигательного состава перед стальным бронебойным сердечником. Эта пуля (калибра 7,62 мм) на дистанции 200 м пробивает броню толщиной 7 мм.

Артиллерийские снаряды

Конструкции снарядных трассеров весьма разнообразны. На рис. 13.3 показан трассер механического воспламенения с упрощенным взрывателем типа «Бофорс». В момент выстрела ударник 8 оседает под действием сил инерции и накалывает капсуль 6. Луч огня от капсули через замедлитель 9 передается воспламенительному составу трассера. Образующиеся при этом газы вышибают втулку 5 и открывают свободный выход пламени.

Одним из важных преимуществ трассеров механического воспламенения является то, что трасса начинается в 150—200 м от 183

/

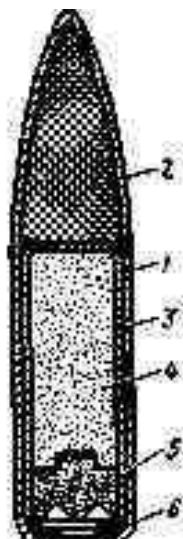


Рис. 13.1. Трассирующая пуля Т-30 образца 1930 г.:

—пуляная оболочка; 2-свинцовый сердечник; 3—стаканчик; 4—основной трассирующий состав; 5—воспламенительный состав; 6— колечко

1

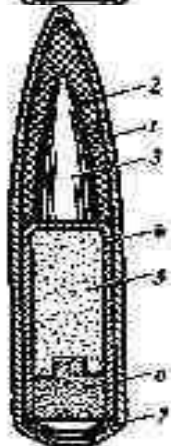


Рис. 13.2. Бронебойно-трассирующая пуля БТ-32:

—пуляная оболочка; 2-свинцовая рубашка; 3— стальной бронебойный сердечник; 4—стаканчик; 5—основной трассирующий состав; 6—воспламенительный состав; 7-колечко

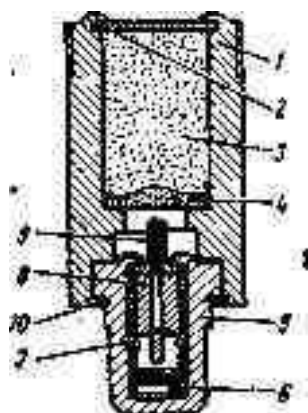


Рис. 13.3. Трассер механического воспламенения:

1—корпус трассера; 2-дно; 3—основной трассирующий состав; 4—воспламенительный состав; 5—штулка; 6—капсюль-воспламенитель; 7— предохранитель; 8—ударник; 9—штулка с пороховым замедлителем; 10 —свинцовое obtюрирующее кольцо

1

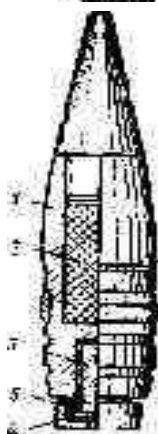


Рис. 13.4. 37-мм зенитный осколочно-трассирующий снаряд:

—корпус снаряда; 2-взрывчатое вещество; 3— трассер; 4—целлулоидный кружок; 5—гайка

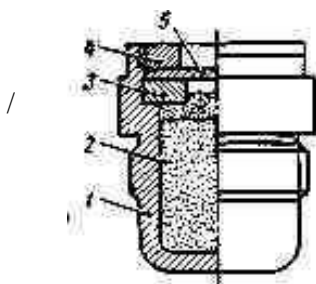


Рис. 13.5. Трассер:

1—стальной корпус трассера; 2—трассирующий состав; 3—кольцо; 4—гайка; 5—целлулоидный кружок

орудия и место стрельбы, не демаскируется. Кроме этого, втулка надежно защищает трассирующий состав от удара пороховых газов.

Однако устройства трассеров механического воспламенения достаточно сложны и в последнее время они почти полностью вытеснены более простыми трассерами лучевого воспламенения.

Главное преимущество последних — простота устройства. Но вместе с тем они имеют и недостатки:

- 1) состав испытывает удар пороховых газов, вследствие чего возможно разрушение его запрессовки и выкрашивание воспламенительного состава; нарушение монолитности состава приводит к появлению так называемых «коротких» трасс, отказу в воспламенении трассеров, а также к демонтажу их;
- 2) демаскируется место стрельбы; кроме того, в ночных условиях трасса, начинающаяся непосредственно от дульного среза орудия, может ослеплять стреляющего;
- 3) условия герметизации хуже, чем в трассерах механического воспламенения;
- 4) продукты горения состава осаждаются отчасти на стенках ствола орудия и могут быть причиной повышенной его коррозии.

На рис. 13.4 показан 37-мм зенитный осколочно-трассирующий (ОТ) снаряд с вкладным трассером 3, который вставляется в корпус снаряда 1, закрывается для герметизации целлулоидным кружком 4 и закрепляется гайкой 5.

В некоторых случаях (рис. 13.5) трассер представляет собой массивную металлическую оболочку 1, заполненную трассирующим составом 2 и затерметизированную. Прочный стальной корпус необходим для максимального уменьшения деформаций состава в момент выстрела и исключения возможностей разрушения.

На рис. 13.6 представлен трассерный узел американского ОТ снаряда.

В бронебойных снарядах стаканчик 2 с запрессованным в него составом 3 вставляется в трассерную гайку 1, которая затем прикрепляется к взрывателю; например, трассер для взрывателя МД-5 к 45 и 76-мм снарядам (рис. 13.7).

В некоторых бронебойных снарядах трассер запрессовывается непосредственно в дно снаряда, чем достигается лучшая сохранность состава при выстреле (рис. 13.8). Количество состава в трассерах 2—20 г.

В зависимости от дальности цели продолжительность горения трассеров для бронебойных снарядов 2—5 с, для малокалиберных зенитных ОТ снарядов — не менее 6 с. Сила света трассеров в зависимости от габаритов и цвета трассы колеблется от двух до десяти тысяч свечей. По данным [119], американские трассеры имеют время горения от

2,5 до 4 с и силу света от 25 тыс. св. (зеленая трасса) до 30 тыс. св. (красная и желтая трасса).

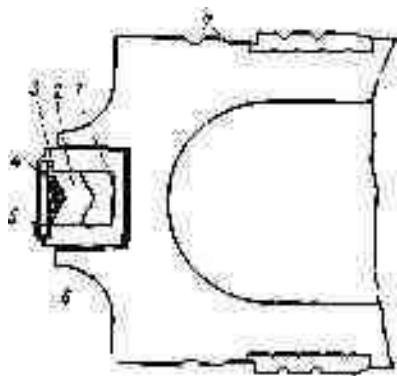


Рис. 13.6. Трассер осколочно-трассирующего снаряда:

1—трассирующий состав; 2—воспла-менительный состав; 3—алюминиевый корпус трассера; 4— фольговый герметизирующий кружок; 5—шайба; 6—прокладка; 7—корпус снаряда

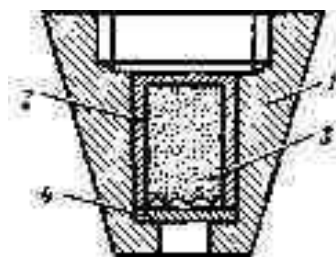


Рис. 13.7. Трассер к взрывателю МД-5:

1—гайка; 2—стаканчик; 3-трассирующий состав; 4— целлулоидный кружок

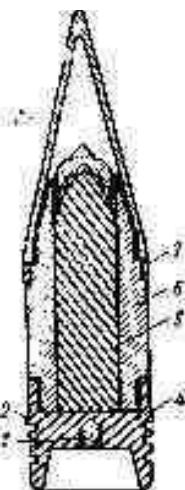


Рис. 13.8. Американский малокалиберный БТ снаряд:

1—трассер; 2— ведущий пояс; 3— баллистический наконечник; 4—дно; 5—бронебойный сердечник; 6—корпус снаряда; 7—центрирующее утолщение

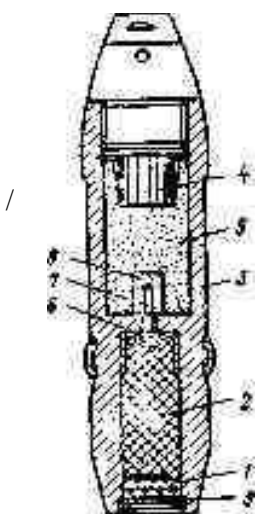


Рис. 13.9. Снаряд ОТ с самоликвидацией через трассер:

1—воспламенительный сое тав; 2—трассирующий состав- 3—корпус снаряда; 4— взрыватель; 5—разрывной заряд; 6—тепловой ликвидатор; 7— стержень; 8—детонатор; 9—целлулоидный кружок

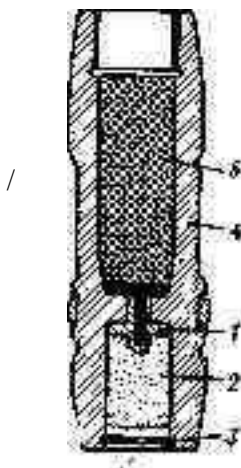


Рис. 13.10. Осколочно-зажигательно - трассирующий зенитный снаряд с самоликвидацией через трассер:

1—тепловой пиротехнический ликвидатор; 2—трассирующий состав; 3—целлулоидный кружок; 4—корпус снаряда; 5—шашка ВВ

Снаряды с самоликвидацией через трассер

Для того чтобы предотвратить падение на землю неразорвавшихся зенитных снарядов, их обычно снабжают устройствами для самоликвидации их в воздухе, если снаряд не попал в цель.

Самоликвидация осуществляется либо при помощи специального устройства во взрывателе, либо путем подрыва шашки ВВ при помощи тепла, передаваемого к ней от трассера в момент его догорания.

На рис. 13.9 и 13.10 показаны два малокалиберных зенитных снаряда с самоликвидацией через трассер. Трассирующий состав 2 запрессован непосредственно в корпус снаряда. Такой способ снаряжения гарантирует от прорыва пороховых газов к ликвидатору и, следовательно, от преждевременных разрывов снарядов в канале орудия или на траектории. В снаряде, показанном на рис. 13.9, продукты сгорания состава в конце работы трассера нагревают до высокой температуры коническую оболочку ликвидатора 6. Тепло, передаваемое через стенку корпуса, воспламеняет шашку пироксилинового пороха; последний, сгорая, нагревает металлический стержень 7. Раскаленный конец его воспламеняет детонатор 8 — шашку из специального состава, горение которого при относительно невысоком давлении переходит во взрыв, передающийся разрывному заряду 5.

В снаряде, показанном на рис. 13. 10, имеется пороховой столбик, который, воспламенившись от раскаленного колпачка ликвидатора, вызывает воспламенение и детонацию разрывного заряда через 4—6 с после сгорания трассирующего состава.

В обоих вариантах снарядов камеры под ВВ надежно изолированы от трассеров, что обеспечивает нормальное действие снарядов; способ самоликвидации снарядов через трассер нашел широкое применение. Ввертывание трассера в камеру снаряда *см.* рис. 15. 6) не гарантировало от прорыва пороховых газов к ликвидатору через зазоры по резьбе.

Трассеры к управляемым реактивным снарядам (РС) и авиабомбам. Специальные виды трассеров

К трассерам для управляемых реактивных снарядов и авиабомб предъявляется дополнительное требование минимального дымообразования, с тем чтобы дымовой шлейф не ухудшал видимость трассера или условия приема его излучения приемными устройствами системы наведения.

Кроме того, в связи с тем, что трассеры, используемые в ракетах и в управляемых авиабомбах, могут применяться на больших высотах в условиях разреженной атмосферы и низких температур, они должны безотказно воспламеняться и гореть при низких

давлениях и температурах. Это обстоятельство усложняет отработку и эксплуатацию таких трассеров. Вместе с тем ракетные трассеры не испытывают удара пороховых газов и, как правило, не испытывают также и быстрого вращения при горении, которое неблагоприятно сказывается на действии артиллерийских трассеров.

Требования в отношении силы света и времени горения ракетных трассеров значительно выше, чем для артиллерийских, но и ограничения по весу и размерам здесь менее жесткие. Вследствие того, что ракетные трассеры приходится наблюдать на значительных расстояниях, имеется ряд предложений относительно увеличения силы света трассеров по мере удаления их от наблюдателя, с тем чтобы освещенность приемного устройства (глаза) оставалась все время примерно одинаковой. Согласно патенту США 3.135.201, 1964 это достигается запрессовкой нескольких составов с различной скоростью горения и силой света. При работе трассера первым начинает выгорать самый медленно горящий и наименее яркий состав, после чего, по мере удаления управляемого снаряда, воспламеняются по очереди слои составов, обладающие все более и более высокой скоростью горения и, следовательно, и большей силой света.

В патентах ФРГ 1.158.872, 1963 и 1.131.561, 1961 предлагается трассер с изменяющимся цветом трассы, так что наряду с увеличением силы света на удаленных участках траектории трассер горит наиболее легко наблюдаемым оранжевым или красным пламенем.

Для трассирующих пуль-стрел в патенте США. 3.515.072 предлагается заднюю часть корпуса, в которую запрессовывается состав на основе циркония, изготовлять из магния. Пиротехнический состав воспламеняет магниевый корпус, который продолжает гореть на траектории, создавая яркую трассу.

На рис. 13.11 показан один из вариантов трассерной головки для ракет и авиабомб, предложенный вместо фотопатронов для непрерывного фотографирования траекторий испытываемых изделий (патент США 3.088.057, 1963). Характерным для этой конструкции является применение инерционного механического взрывателя, а также выход пламени трассера перпендикулярно направлению движения изделия через несколько газовых отверстий.



Рис. 13.11. Трассерная головка для фотографирования траекторий ракет и авиабомб:

1—основной трассирующий состав; 2—отверстия для выхода пламени; 3— корпус трассера; 4— инерционный взрыватель; 5—предохранитель; 6—корпус взрывателя

§ 3. ТРАССИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ

К трассирующим составам предъявляются следующие требования. Прежде всего они должны:

- 1) выделять при горении максимальное количество световой энергии;

2) гореть с определенной небольшой скоростью, порядка нескольких 'миллиметров в секунду.

Кроме того, к трассирующим составам для артиллерийских снарядов предъявляются еще дополнительные требования. В момент выстрела на трассер непосредственно действуют огромные ударные нагрузки и ускорения, а также горячие пороховые газы. Поэтому спрессованные трассирующие составы, кроме всего прочего, должны:

- 1) иметь прочность, значительно большую, чем все другие виды пиротехнических составов;
- 2) безотказно воспламеняться от соответствующих воспламенительных составов и не воспламеняться от пороховых газов при выстреле;
- 3) оставлять в оболочке трассера после сгорания максимальное количество шлаков.

Невыполнение первого условия приводит к частичному или полному выгоранию составов в канале ствола, следствием чего является «короткая» трасса или вообще отсутствие траосы в полете и преждевременный износ оружия.

Второе условие делает необходимым введение в состав легко воспламеняющихся горючих (например, магния).

Последнее условие актуально только в тех случаях, когда вес состава значителен по сравнению с общим весом боеприпаса; чем больше шлаков будет оставаться в изделии после сгорания состава, тем меньше будет при полете боеприпаса его отклонение от нормальной траектории. Особенно большое значение это имеет для трассирующих пуль, вес состава в которых равен примерно 10% от общего веса пули.

Однако следует отметить, что на практике это последнее требование не всегда выполняется в достаточной степени. Хотя, как правило, вес твердых продуктов горения составляет не менее 60—80% от веса состава, но часть их потоком газов выбрасывается из зоны реакции в атмосферу: вес шлака, остающегося в трассере, составляет не более 35—45% от первоначального веса состава.

Кроме перечисленных выше требований, желательно, чтобы состав в порошкообразном состоянии имел хорошую сыпучесть, так как отмеривание дозы состава, необходимой для запрессовки, производится обычно по объему при помощи специальных насыпных приборов.

Рецепты составов, особенно составов белой трассы, часто весьма близки к рецептам осветительных составов. Обязательными компонентами любого современного трассирующего состава являются окислитель, горючее и связующее.

Наиболее употребительны следующие окислители: для белой трассы — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и BaO_2 ; для красной трассы — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а также иногда SrO_2 ; для желтой трассы используется нитрат бария или стронция в сочетании с солями натрия — оксалатом натрия, криолитом или бурой.

В связи с принятием на вооружение 5,6-мм патронов, имеющих большую начальную скорость пули, за рубежом разрабатывают составы с большей силой света, чем применяемые сейчас, с использованием в качестве окислителя перхлората калия IV в сочетании с металлическим горючим — порошкообразным цирконием. Один из испытанных рецептов приведен в табл. 13.1 под № 11. Будучи запрессованным в гнездо нули диаметром 1,52 мм этот состав при стрельбе дает трассу, хорошо видимую днем и ночью.

В американском патенте 3.088.057, 1963 предлагается состав желтой трассы, 'в котором в качестве окислителя используется нитрат натрия 35—45% NaNO_3 , 54—65% Mg и 2% связующего на основе нитроклетчатки).

Для снаряжения трассеров предложены также литьевые составы, содержащие низкоплавкие (ниже 250°C) смеси нитратов металлов, окрашивающих пламя, и дисперсные высококалорийные горючие (Al , Mg , Ti , **Zr** и др.).

Основным горючим в трассирующих составах является магний. Иногда в небольших количествах добавляют порошки сплава АМ, силицида кальция.

Применение алюминия встречает большие затруднения из-за его плохой воспламеняемости.

Скорость горения регулируется изменением соотношения компонентов и степени их измельчения, а также давлением прессования. Чем больше в составе магния, тем скорость горения, а следовательно, и сила света будут больше. Замедлить процесс горения составов можно также, вводя в них добавки органических связующих, например, резината кальция, идитола, стеарата кальция и др.

Для улучшения окраски пламени трассирующих составов в них, как и в сигнальные, вводят различные хлорирующие добавки: поливинилхлорид, хлоркаучук, гексахлорбензол.

Рецепты некоторых составов приведены в табл. 13.1. Составы 1, 2, 3 используются в американских боеприпасах.

В табл. 13.2 приведены данные о скорости горения и удельной светосумме для некоторых составов, указанных в табл. 13.1; составы сжигались в трассерах диаметром около 10 мм.

Для состава 11 ($\text{Zr} + \text{KClO}_4 + \text{поливинилацетат}$) в трассерах диаметром 1,52 мм была получена сила света от 8 до 15 тыс. ед при скорости горения от 17 до 25 мм/с.

Таблица 13.1

Рецепты трассирующих составов

№	Цвет	Компоненты в %					
состава	трассы	Mg	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Пливинилхлорид	Связующее Смола	Прочие компоненты
1	к	26,7	33,3				SrOz 26,7; SrC_2O_4 5,0;
2	рас	28	55		17		резинат Ca 8,3
3	н	26	52		16		SrOz —4, связующее—2 Резинат Ca —10
4		30	60				
6	ы	17,6	64,7		7 5,9		Сплав АМ—37 SrFa —15,9; хлоркауч
7	й	22	62		8		чук—5,9 Сплав АМ—2; резинат
							кальция—6

8	Бе	25— 35		50—65		10—15	
9	л	35	32	39	—	2 6	BaO ₂ —31 SrO ₂ —3; Na ₂ C ₂ O ₄ —18
10	ы	44					
11	й	—	—	—	—	—	Zr—57; KC ₁₀ —38; no-
							ливинилацетат—5
12	Жёлты	33	40	50,7		10	Na ₂ C ₂ O ₄ —17 Na ₃ AlF ₆ —25,4
13	й	23				0,9	

Таблица 13.2

Характеристики трассирующих составов [96]

Номер состава	4	
Скорость горения, мм/с	Ч 1	3,1—4,7
Удельная светосумма L_y , св-с/г (кд-с/г)	о, 1 4400	4400—6500

§ 4. ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ТРАССЕРОВ

В качестве воспламенительных составов в данном случае используют смеси, дающие мало газовой фазы, и жгучие шлаки, например, смесь из 80% BaO₂, 18% Mg и 2% связующего. Скорость горения таких составов мало зависит от давления, что важно для предотвращения преждевременного выгорания состава в канале ствола.

Указанный здесь состав, запрессованный под большим давлением, на воздухе от луча огня воспламеняется весьма трудно или не воспламеняется вовсе. Однако при выстреле, т. е. в условиях высоких давлений и температур, он загорается.

Навеска воспламенительного состава подбирается с таким расчетом, чтобы она сгорала в трассере после выстрела не более чем за 0,1—0,2 с для бронебойных снарядов и за 0,1—0,5 с — для зенитных снарядов.

Различные воспламенительные составы для трассеров, применявшиеся во время второй мировой войны или предложенные после войны, содержали, кроме перекиси бария, магния и связующих, следующие вещества: нитрат бария, нитрат калия, свинцовый сурик, пикрат стронция, тетранитрокарбазол, силицид кальция, цирконий, бор, оксалат натрия, графит, стеараты кальция, цинка и магния, трехсернистую сурьму.

В некоторых американских боеприпасах используются «тлеющие» («тусклые» — «dim») воспламенительные составы, состоящие из следующих компонентов (в %):

- 1) марганец — 34, хромат бария — 28, тиокол — 38;
- 2) кремний — 30, нитрат бария — 50, гидрид циркония — 15, связующее — 5.

В ряде патентов на неаветящиеся воспламенительные составы для трассеров предлагаются в качестве горючих В, CaSi₂, Mn, Sb₂S₃, графит, а в качестве окислителей BaO₂ и SrO₂, CuO, Sb₂S₅, PbCrO₄, PbO₂, Bi₂O₃, Sr(NO₃)₂.

§ 5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТРАССИРУЮЩИХ СОСТАВОВ И ТРАССЕРОВ

Характеристики трассирующих составов и средств зависят от следующих основных факторов: рецепта состава, размера частиц компонентов, степени уплотнения, диаметра шашки, материала оболочки, температуры и давления окружающей среды.

Следует помнить, что составы в артиллерийских трассерах лучевого воспламенения при выстреле непосредственно подвергаются действию больших давлений и температур.

В момент выстрела весь снаряд в целом, а следовательно, и состав, находящийся в трассере, испытывают большие механические напряжения.

При недостаточном уплотнении состава может иметь место выброс части его или всей запрессовки из трассерной камеры тотчас, как только снаряд покинет ствол орудия. Причиной этого является расширение пороховых газов, проникающих в неплотности и в зазоры в составе. В снарядах с ликвидацией через трассер это обычно приводит к преждевременному разрыву.

Вращение снаряда в полете (скорость вращения малокалиберных снарядов измеряется десятками тысяч оборотов в минуту) обуславливает возникновение в составе, а также в продуктах горения очень большой центробежной силы. Это приводит к перемещению конденсированных продуктов горения и жидко-вязких и твердых компонентов в зоне реакции горения к периферии трассеров. Поверхность горения приобретает вогнутую форму, скорость горения увеличивается по сравнению с горением в стационаре примерно в 1,5—3 раза. Это увеличение тем больше, чем больше диаметр и длина трассера. На рис. 13.12 представлены графики изменения времени горения стандартных американских 17,6-мм трассеров в зависимости от скорости вращения.

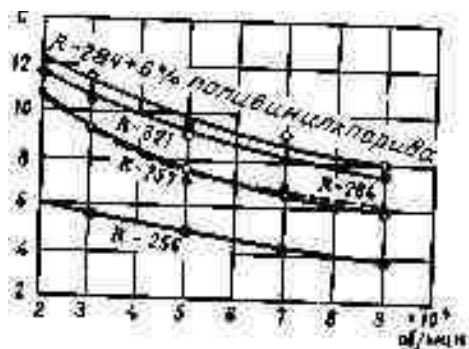


Рис. 13.12. Влияние скорости вращения на время горения американских трассеров калибра 17,6 мм [1:19] (данные для пяти различных составов красной трассы)

С изменением скорости горения соответственно изменяется и световой эффект трассеров.

В результате поступательного движения снаряда на траектории пламя трассера обдувается набегающим потоком воздуха, а в заснарядном пространстве создается разрежение и возникают мощные воздушные вихри. Все это приводит к тому, что пламя сильно уменьшается в размерах и интенсивно охлаждается.

В результате сила света пламени (как в направлении оси трассера, так и в боковом направлении) резко снижается.

От скорости поступательного движения снаряда время горения трассера зависит мало.

Современные трассеры могут применяться на высотах до нескольких десятков км. Следствие уменьшения давления воздуха — недостаток кислорода для горения.

К недостатку кислорода, так же как и в случае осветительных составов, наиболее чувствительны смеси с перегрузкой горючим. На составы, близкие к стехиометрическим, оказывает влияние не недостаток кислорода, а уменьшение давления окружающей среды. При этом изменяются размеры пламени, характер его свечения, а также скорость горения. Следует, однако, отметить, что для трассеров, у которых площадь выходного отверстия меньше площади поверхности горения, на скорость горения оказывает влияние не только внешнее давление, но и давление, создаваемое продуктами горения в камере трассера.

§ 6. ВИДИМОСТЬ ТРАССЫ И РАСЧЕТ НЕОБХОДИМОЙ СИЛЫ СВЕТА ПЛАМЕНИ

Восприятие глазом светящейся точки, находящейся на большом расстоянии, зависит прежде всего от общей освещенности местности и яркости фона, на котором она (точка) наблюдается.

Яркость фона может изменяться в весьма широких пределах:

яркость ночного неба при новолунии составляет только $1 \cdot 10^{-8}$ сб, яркость белых облаков в полдень находится в пределах 0,5—3сб.

Для восприятия глазом светящейся точки необходимо, чтобы освещенность, создаваемая ею на поверхности зрачка, превышала величину пороговой освещенности, соответствующей данной яркости фона.

Значения пороговой освещенности в ночных и дневных условиях приведены в табл. 13.3.

Таблица 13.3

Цвет огня	Пороговая освещенность E , пор'лк		Цвет огня	Пороговая освещенность E пор'лк	
	ночью	днем		ночью	днем
Красный Зеленый	0,8-10-6 1,2-10-6	0,5-10-3 0,9-10-3	Желтый Белый	2,0-10-6 3,0-10-6	1,0-Ю-3 1,5-Ю-3

Как видно из таблицы, днем чувствительность глаза значительно уменьшается.

Для того чтобы наблюдать днем 'белую трассу на расстоянии до 2 км, следует обеспечить силу света, не меньшую чем

$$I = E_{\text{пор}} r^2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 10^3)^2 = 6000 \text{ св (кд)}.$$

Поглощение света атмосферой вызывает необходимость применения трассеров с еще большей силой света. Минимальная требуемая от трассеров сила света с учетом этого будет

$$I = E_{\text{пор}} r^2 / (r / 1000) a$$

где a —коэффициент прозрачности слоя атмосферы толщиной в 1 км;

r — расстояние от светящейся точки до глаза в м.

Коэффициент прозрачности атмосферы характеризуется данными, приведенными в табл. 13.4.

Дальность видимости точечного источника света зависит только от силы его света, но не от яркости.

Приведенные выше соображения относятся к наблюдению трассы невооруженным глазом. При использовании оптических приборов, приборов ночного видения зависимость между светотехническими характеристиками и видимостью трассы иная и определяется качеством применяемых приборов.

' Пороговой освещенностью называется минимальная освещенность, еще воспринимаемая человеческим глазом.

Таблица 13.4

Зависимость между коэффициентом прозрачности и состоянием атмосферы

Коэффициент прозрачности a	Визуальная оценка состояния атмосферы	Коэффициент прозрачности a	Визуальная оценка состояния атмосферы
	Очень сильный туман	0,67	Слабая дымка
0,0004	Сильный туман	0,82	Удовлетворительная видимость
	Средний туман		
0,02	Слабый туман	0,92	Хорошая видимость
0,14	Очень сильная дымка	0,97	Исключительно хорошая видимость
0,38	Сильная дымка		

§ 7. ИСПЫТАНИЯ ТРАССЕРОВ

Качество трассеров характеризуется временем горения, силой света и цветностью пламени (доминирующая длина волны и насыщенность). Для измерения этих характеристик используется та же аппаратура, что и при испытании сигнальных средств (см. гл. XIV).

При проведении испытаний учитывается специфика наблюдения и реальных условий работы трассеров. Так, силу света измеряют в направлении от трассера или под некоторым углом к нему (рис. 13.13). Иногда снимают кривую светораспределения.



Рис. 13.13. Расположение трассирующих изделий при фотометрировании

Однако сжигание трассеров в стационарных условиях не может дать правильного представления о том, каковы будут их характеристики в полете. Поэтому лабораторные испытания трассеров стремятся производить в условиях, возможно более близких к

условиям их практического применения, т. е. стараются обеспечить при испытаниях вращение трассирующего стаканчика и само испытание вести в аэродинамической трубе или в другой подходящей аппаратуре при обдуве воздухом со скоростью, близкой к скорости полета снаряда.

Для воспроизведения этих условий применяют специальные стенды, состоящие из устройства для крепления и обдува трассера, компрессора и пульта управления. В некоторых случаях определяют также скорость горения составов при пониженных и повышенных давлениях в специальных баростендах.

Окончательную оценку качества трассирующих изделий можно дать только после их полигонных испытаний.

ГЛАВА XIV

СОСТАВЫ СИГНАЛЬНЫХ ОГНЕЙ

§ 1. СИСТЕМЫ СИГНАЛИЗАЦИИ. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К СОСТАВАМ

Составы сигнальных огней предназначаются для подачи сигналов ночью, а также и днем.

Наиболее употребительной системой сигнализации является трехцветная — с применением красного, желтого и зеленого огней.

Желтый огонь в случае необходимости может быть заменен белым, получающимся при горении осветительных составов.

Применение четырех или пятицветной сигнализации (последняя включает в себя красный, желтый, зеленый, синий и лунно-белый цвета) едва ли можно признать рациональным, так как различимость цветов из больших расстояний в этом случае становится недостаточно надежной.

Пиротехническими средствами огневой сигнализации являются сигнальные патроны, винтовочные сигнальные гранаты и мощные сигналы ночного действия.

26-мм сигнальный патрон ночного действия по устройству не отличается от 26-мм осветительного патрона (см. рис. 11.5) за исключением того, что вместо осветительной звездки в патрон помещается звездка сигнального огня весом 20—30 г.

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

1. Пламя, получающееся при сгорании составов, должно иметь достаточно характерную окраску. При количественной оценке цвета пламени указывается, что «чистота» цвета (см. § 2 этой главы) должна быть не менее 70—75%.
2. Количество световой энергии, выделяющейся при сгорании составов, должно быть максимальным; удельная светосумма должна быть не меньшей чем несколько тысяч с*св/г.

Сила света звездок для обеспечения их четкого наблюдения должна быть не меньшей, чем несколько тысяч свечей (кандел).

Так, например, для наблюдения зеленого огня в ночных условиях на расстоянии 10 км (104 м) при пороговой освещенности 1,2X X10-6 лк и коэффициенте прозрачности атмосферы $a=0,8$ сила света его / должна быть не менее чем

$$I = 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot (10^4)^2 / 0,8 = 1120 \text{ св (кд)}.$$

3. Скорость горения составов должна быть порядка нескольких миллиметров в секунду. Обычно сигнальные звездки горят со скоростью 3—6 мм/с.

§ 2. ХАРАКТЕР ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Идеальным следовало бы признать такое излучение пламени, которое приходилось бы целиком на , какую-либо одну часть спектра. В этом случае излучение было бы монохроматическим и чистота цвета пламени равнялась бы 100%. В действительности же, пламя составов сигнальных огней имеет некоторое, хотя и более слабое, излучение и в других частях спектра.

Отношение интенсивности монохроматического излучения пламени J_λ к интенсивности всего видимого излучения $E_{\text{общ}}$ называется *чистотой цвета пламени* (p) и обычно выражается в процентах.

Так, например, чистота цвета пламени составов красного огня может быть выражена уравнением

$$E = E_a \cdot 100 / E_{\text{общ}} = E(0,62 / 0,76 \text{ мкм}) \cdot 100 / E(0,40 / 0,76 \text{ мкм})$$

При расчетах E и $E_{\text{общ}}$ можно выражать как в единицах светового потока — люменах, так и в пропорциональной люмену величине, т. е. в свечах.

В некоторых случаях для определения чистоты цвета удобнее пользоваться выражением

$$p = E_a \cdot 100 / E_a + E_{\text{бел}}$$

где $E_{\text{бел}}$ — интенсивность белого цвета, которым разбавляется монохроматическое излучение.

Отметим, что обычный белый цвет может быть получен смешением 1/3 красного, 1/3 зеленого и 1/3 синего световых потоков.

.Вещества, находящиеся в газообразном состоянии в пламени, дают прерыванный спектр излучения — линейчатый или полосатый.

Следовательно, в пламени сигнальных составов, в противоположность осветительным пламенам, должно преобладать излучение газовой фазы.

Линейчатый спектр излучения дают только одноатомные пары и газы, почему он и получил название *атомарного*. Линии в таком спектре располагаются закономерными характерными группами, называемыми *сериями*.

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, а также литий, таллий и индий.

Натрий имеет яркую желтую линию 0,589 мкм, литий — красную 0,671 мкм и оранжевую 0,610 мкм, таллий—зеленую 0,535 мкм и индий — синюю 0,451 мкм. Соли этих металлов при высоких температурах (1000° С и выше) легко диссоциируют, в результате чего в 'пламени появляется линейчатый спектр паров металла.

Атомарное излучение паров .натрия широко используется в составах желтого огня.

Излучение лития, таллия и индия в сигнальных огнях не используют вследствие дефицитности соединений этих металлов.

Полосатый спектр состоит из полосы или ряда полос, приходящихся на различные участки спектра. Однако при помощи спектроскопа, дающего большую дисперсию, можно заметить, что полосы состоят из большого числа весьма близко расположенных друг к другу линий.

Полосатый спектр получается при излучении молекул веществ, находящихся в газообразном состоянии, и поэтому его называют *молекулярным* спектром.

§ 3.РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТОВ СОСТАВОВ И ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ИХ КОМПОНЕНТАМ

1. Количество энергии, выделяющееся при торении состава, должно быть достаточным для возбуждения или ионизации находящихся в пламени атомов или молекул.

Достаточно мощное цветное излучение получается при сжигании составов, теплота горения которых не меньше 0,8 ккал/г (3,4кДж/г).

2. При использовании молекулярного излучения температура пламени не должна превышать некоторого предела, при котором уже наблюдается диссоциация молекул излучателей.

Так, например, температура зеленых пламен не должна превышать 2000° С.

3. В пламени должно быть лишь небольшое количество твердых продуктов реакции.

Введение в составы большого количества (15—20%) порошков металлов (магния или алюминия), дающих при сгорании труднолетучие оксиды, сильно увеличивает яркость пламени, но вместе с тем ухудшает его цветность.

4. Компоненты состава должны быть подобраны таким образом, чтобы нежелательное излучение газообразных продуктов реакции в других частях спектра было по возможности минимальным. Это достигается соответствующим подбором окислителя, а также и других компонентов состава.

5. Получающиеся при горении составов вещества, сообщающие окраску пламени, должны быть легколетучими и уже при 1000—1200° С полностью переходить в парообразное состояние. Поэтому для получения цветного пламени часто используют излучение хлоридов щелочноземельных металлов.

Составы сигнальных огней обычно содержат следующие компоненты:

- 1) окислители;
- 2) органические горючие — связующие;
- 3) соли, окрашивающие пламя. Кроме того, в составах довольно часто присутствуют:

4) вещества, улучшающие окраску пламени,—хлорорганические соединения;

5) неорганические горючие — порошки магния или алюминия.

Окислители должны быть солями того металла, соединения которого обеспечивают требуемую окраску пламени: в составах желтых огней — это соли натрия, в красных — соли стронция и т. д. Если же это по какой-либо причине (например, гигроскопичность соли) не представляется возможным и используемый окислитель является солью другого металла, то продукты разложения его должны слабо излучать в пламени. В качестве таких окислителей часто используют соли калия.

Органические связующие не должны портить окраску пламени состава.

Идеальными связующими явились бы такие вещества, которые при сгорании давали бы почти бесцветные пламена, подобные тем, какие дают при горении на воздухе сера, водород или окись углерода.

Известно, что если органические вещества содержат не менее 50% кислорода, то пламя при их горении -будет почти бесцветным.

Желтая окраска пламени, получающаяся при сгорании на воздухе высокоуглеродистых органических веществ, объясняется наличием в пламени несгоревших частиц углерода.

Большинство составов сигнальных огней имеет отрицательный кислородный баланс, что отнюдь не благоприятствует полному сгоранию связующего.

Поэтому органические вещества, употребляемые для изготовления сигнальных составов, должны содержать по возможности максимальное количество кислорода; особенно актуальным это требование является для составов зеленого огня.

Элементарный состав многих органических веществ-связующих приведен в табл. 4.2; из рассмотрения ее следует, что одним из лучших связующих, с этой точки зрения, является идитол и наихудшими — канифоль и резинаты.

Крахмал и сахар не являются связующими, но ввиду большого содержания в них кислорода частичная замена ими связующих является вполне возможной и иногда даже 'выгодной.

В некоторых литературных источниках указывается, что в составы цветных огней полезно вводить некоторое количество уротропина — $C_6H_{12}N_4$. Он содержит 51,4% углерода; 8,6% водорода; 40,0% азота, имеет отрицательную теплоту образования, горит на воздухе почти бесцветным пламенем. Цементирующими свойствами уротропин не обладает.

Поливинилхлорид — вещество, наиболее часто применявшееся во время второй мировой войны в составах сигнальных огней, имеет формулу $(CH_2=CHCl)_n$ Это — белый порошок с температурой размягчения около $80^\circ C$, плотность его $1,4\text{ г/см}^3$, содержание хлора 56%. Поливинилхлорид растворим в дихлорэтаноле и других хлорзамещенных алифатических углеводородах, пластифицируется трикрезилфосфатом или дибутилфталатом. При нагревании примерно до $160^\circ C$ начинается разложение поливинилхлорида с выделением хлористого водорода.

§ 4. СОСТАВЫ ЖЕЛТОГО ОГНЯ

Для получения желтого пламени в пиротехнике используется только атомарное излучение натрия.

Входящие в составы натриевые соли должны легко диссоциировать при высоких температурах, иметь возможно большее содержание натрия и по возможности быть негигроскопичными.

Интенсивность свечения линии натрия в пламени пропорциональна введенному в пламя количеству натрия.

Кроме желтой D-линии натрия (0,589 мкм), при высоких температурах могут появляться и другие линии натрия, но интенсивность их мала и практического значения они не имеют.

Наибольшее количество солей натрия можно ввести в состав в том случае, если в качестве окислителя используется нитрат натрия. Эта соль, несмотря на ее гигроскопичность, применялась в составах желтого огня во время второй мировой войны.

Из других окислителей в составах желтых огней используются почти исключительно соли калия; в пламени в этом случае возникает атомарное излучение калия, но его линии имеют малую интенсивность и поэтому наличие в составе соединений калия почти не отражается на чистоте цвета пламени, равной 80—85%. В качестве окислителей используются нитрат калия (KNO_3), а также перхлорат калия. В качестве солей, окрашивающих пламя в желтый цвет, в этом случае чаще других применяются оксалат или фторид натрия, а также другие соли натрия (табл. 14.1). Вследствие незначительной растворимости в воде эти соли малогигроскопичны.

Старые рецепты составов желтого огня содержат часто в качестве окислителя хлорат калия и в качестве горючего — орга-

Таблица 14.1

	Содер	Плот	Растворимость	
Вещество, формула	жание натрия,	ность соли,	соли (в г) в 100 г раствора	Примечание
	вес, %	г/см ³	при 20°С	
Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	34	2,3	3,7	Разложение с образования
				нием Na_2CO_3 и CO начи
				нается при 200° С
Фторид натрия NaF	55	2,7	4,1	$t_{\text{пл}} = 99^\circ \text{C}$
				$t_{\text{кип}} = 1695^\circ \text{C}$
Криолит Na_3AlF_6	33	2,9	Трудно	$t_{\text{пл}} = 820^\circ \text{C}$
			растворим	
Кремнефтористый нат	24	2,7	0,65	Диссоциирует при
рий Na_2SiF_6				$t_{\text{пл}} = 1037^\circ \text{C}$ почти полностью
				на $2\text{NaF} + \text{SiF}_4$

ническое связующее. Так, например, известен состав: 60% KClO_3 , 25% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$, 15% диоксида. Продуктами его горения являются KCl , Na_2CO_3 , H_2O , CO_2 и CO . Состав этот

выделяет при сгорании мало тепла — меньше 1,0 ккал/г (4,2 кДж/г),— и пламя его имеет небольшую силу света.

Составы, имеющие большую яркость пламени, содержат магний, а в качестве окислителя — нитраты калия или натрия.

В качестве примера приведем рецепта %:

натрат калия ... 37 магний 30 оксалат натрия . . 30 связующее 3

Такой состав при горении выделяет значительное количество тепла, удельная светосумма его ~4 000 с-св/г.

Во время второй мировой войны в Германии использовался состав ,(в %):

нитрат натрия . . 56 магний 17 Поливинилхлорид . . 27

Сила света звездок диаметром 22 мм, изготовленных из этого состава, равна 11 000 ов [:кд].

В американских составах сигнальных огней часто используют в качестве окислителя перхлорат калия. Примером может служить состав: 19% Mg, 50% KC104, 15% Na2C2O4, 7% C2Cl6, 9% гильсонита (асфальтит).

Применение в составах желтого огня хлорорганических веществ, по-видимому, не обязательно, так как желтый огонь имеет атомарный характер свечения.

§ 5. СОСТАВЫ КРАСНОГО ОГНЯ

Красное пламя создается исключительно введением в состав соединений стронция. Свечение атомарного стронция не может быть использовано, так как его излучение приходится на коротковолновую часть спектра (линия 0,461 мкм).

Оксид стронция (SrO) дает широкую размытую полосу в оранжево-красной части спектра с максимумом излучения около 0,60 мкм. Идентичный спектр дает и нитрат стронция.

Пламя, получающееся при излучении оксида стронция, имеет лишь розовую окраску, так как вследствие его малой летучести (выше 2500° C) создать в пламени значительную концентрацию паров оксида стронция трудно.

Хлористый стронций при высокой температуре диссоциирует, образуя монохлорид стронция и отщепляя свободный хлор:



Спектр SrCl показывает характерные дублетные полосы. Относительная интенсивность этих полос равна:

X 103 мкм . . 688 674 661 648 636 /..... 3 10 10 10 10

Хлорид стронция SrCl₂ плавится при 870° C; выше этой температуры он обладает значительной упругостью паров. Температура его кипения, вычисленная методом экстраполяции, составляет ~ 1250° C. В атмосфере кислорода при нагревании он постепенно переходит в SrO.

Фторид стронция имеет в видимой части спектра две системы полос: в красно-оранжевой от 0,68 до 0,63 мкм и в желто-зеленой — от 0,59 до 0,56 мкм; последнее обстоятельство исключает возможность его применения в составах красного огня.

Составы красного огня создаются только на основе излучения оксида или монохлорида стронция, причем излучение последнего гораздо интенсивнее и, кроме того, лежит ближе к крайней красной части спектра.

Этим объясняется стремление ввести хлор во все составы красного огня.

Хлорид стронция редко применяется из-за его гигроскопичности. Гигроскопическая, точка $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равняется 65,6%.

Хлорат стронция дает в пламени излучение, аналогичное хлориду стронция, но применять его нецелесообразно из-за гигроскопичности и большой чувствительности составов, изготовленных с его участием, к механическим импульсам.

Чаще всего хлор вводится в составы в виде перхлората или хлората калия или хлорорганических соединений.

В качестве солей, окрашивающих пламя, кроме нитрата стронция, применяют также карбонат, оксалат или гораздо реже сульфат стронция; свойства этих солей приведены в табл. 1,4.2.

Все указанные в таблице соли стронция очень трудно растворимы в воде.

Рецепты некоторых составов приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.2

	Содержание	Плотность	
Вещество, формула	стронция,	соли,	Примечание
	вес. %	г/см ³	
Карбонат SrCO_3	70	3,6	Диссоциирует полно
			стью при 1300°C на SrO
			и CO_2
Оксалат $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	53	—	При 150°C полностью
			теряет воду
			Разложение безводной
			соли начинается при
			200° С
Сульфат SrSO_4	56	3,9	Разложение начинается
			при 1130° С; температура
			плавления 1605°C

Таблица 14.3

Рецепты составов красного огня

Компоненты	Номера составов и процентное содержание компонентов					
	1	2	3	4	5	6
Хлорат калия	60	60	--	--	--	--
Нитрат стронция	--	--	30	57	52	55
Карбонат стронция	25	--	--	--	--	--
Оксалат стронция	--	25	--	--	--	--
Связующее (смола)	--	--	40	23	20	30
Гексахлорбензол	15	15	5	--	--	--
Моностирол	--	--	5	--	--	--
Перхлорат калия	--	--	--	20	15	15
	--	--	--	--	13	--
	--	--	--	--	--	--
	--	--	20	--	--	--

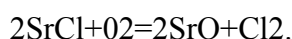
Чистота цвета пламени составов 1—2 находится в пределах 80—90%; связующим в них является идитол. Состав 3 заимствован из [118].

Звездки диаметром 22 мм, из состава 4, дают силу света около 10000 ов (кд).

Затвердевание (полимеризация) содержащегося в составе 5 моностирола осуществляется введением в него катализатора— четыреххлористого олова.

Составы красного огня выгодно создавать с отрицательным кислородным балансом, так как наличие в пламени восстановительной атмосферы, препятствующей окислению SrCl в SrO , способствует увеличению чистоты цвета пламени.

Наличие в пламени избытка свободного хлора сдвигает равновесие влево:



и тем самым также способствует улучшению цвета пламени. Полезно вводить в составы красного огня хлорорганические соединения (поливинилхлорид, гексахлорбензол и др.). В этом случае перхлораты (или хлораты) могут быть полностью заменены другими окислителями, что понижает чувствительность составов к механическим воздействиям.

Хлорорганические соединения должны содержать максимальное количество хлора (не менее 50%), быть негагро스코личными и нелетучими при комнатной температуре.

Соединения кальция придают пламени красновато-оранжевый цвет и в составах красного огня не могут быть использованы.

§ 6. СОСТАВЫ ЗЕЛЕННОГО ОГНЯ

Зеленое пламя в пиротехнике получается чаще всего при использовании соединений бария.

Атомарный барий дает ряд линий в различных частях спектра, и потому излучение его не может быть использовано.

Оксид бария (BaO) — высокоплавящееся и труднолетучее соединение — дает широкие размытые полосы в желтой и зеленой частях спектра. Пламя при введении в него BaO окрашивается в тусклый желто-зеленый цвет.

Идентичный спектр дает IV пламени и нитрат бария.

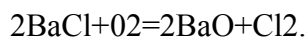
Хлористый барий диссоциирует в пламени, образуя монохлорид бария и отщепляя свободный хлор:



Спектр испускания BaCl состоит из многочисленных полос в зеленой части спектра.

Температура плавления хлористого бария, BaCl₂, 960° С; температура его кипения, вычисленная путем экстраполяции, равна 1835° С.

В окислительном пламени может протекать реакция взаимодействия монохлорида бария с кислородом с образованием оксида бария:



Наличие этой реакции ведет к значительному ослаблению зеленого цвета в пламени.

Хлорат бария дает в пламени спектр, идентичный со спектром хлорида бария.

Фтористый барий при нагревании диссоциирует с отщеплением фтора, образуя монофторид бария, BaF. Последний имеет ряд

' В японских фейерверочных составах для получения зеленого пламени используются также соединения бора или меди.

полос излучения в зеленой и .красной частях спектра, что, естественно, исключает возможность его применения.

Получение хорошего чисто зеленого пламени может быть осуществлено только на основе излучения монохлорида бария. Следовательно, в составы обязательно должны входить соединения, содержащие хлор.

Обычно в составы зеленого огня из содержащих хлор веществ входят: 1) хлорат бария; 2) перхлорат или хлорат калия; 3) хлорорганические соединения.

Реакция горения состава: хлорат бария — 89%, идиол — 11%, может быть выражена уравнением



Чистота цвета пламени состава равна 70—80%; состав этот обладает высокой чувствительностью и значительными взрывчатыми свойствами и в настоящее время не изготавливается.

Рецепт состава с хлоратом калия: 27% хлората калия, 53% нитрата бария, 20% шеллака.

Чувствительность такого состава сравнительно невелика, но и цвет пламени только желто-зеленый.

Замена в составах зеленого огня с хлоратом калия смолы серой заметно улучшает цвет пламени, но вместе с тем составы становятся очень чувствительными, а при недостаточно чистой сере и склонными к самовоспламенению.

Введение в составы зеленого огня хлорорганических веществ создает в пламени высокую концентрацию хлора и тем самым способствует улучшению окраски пламени.

Приведем рецепты составов, не содержащих хлоратов и потому мало опасных в обращении:

Состав 1

Нитрат бария . . 40%

Магний 28%

Гексахлорбензол . 30%

Льняное масло . . 2%

Состав 2

Нитрат бария . . 59%

Магний 19%

Поливинилхлорид . 22%

- Сила света звездки диаметром 22 мм, из состава 2, равна ~3500 св.

Американские составы зеленого огня часто содержат перхлорат калия. Например [118]: Mg—26%, Ba(NO₃)₂—15%, KC104—16%, C₆C16—7%, CuO—2%, масло (растительное)—2%, гильсонит (асфальтит)—2%.

Медные соли окрашивают пламя горелки в интенсивно зеленый цвет. Но для военной пиротехники задача получения составов зеленого огня на основе соединений меди не представляет особого интереса вследствие дефицитности и гигроскопичности большинства медных солей.

В [154] сообщается, что зеленым излучателем могут быть также ионы BaOH⁺.

§ 7. СОСТАВЫ СИНЕГО И БЕЛОГО ОГНЯ

Составы синего огня, дающие при сгорании пламя достаточной яркости и резко выраженного синего цвета, до сего времени неизвестны.

Синее пламя получают почти исключительно на основе излучения монохлорида меди CuCl.

Наличие в пламени соединений меди сообщает ему зеленую или синюю окраску. Цвет пламени зависит от взятого соединения меди, температуры пламени и его восстановительной способности. Синее излучение монохлорида меди может быть получено лишь в восстановительной зоне пламени и при температуре, не превышающей 1000—1300° С.

В составах синего огня обязательно должны присутствовать хлорсодержащие соединения. Приведем рецепт одного из составов в %:

хлорат калия 61

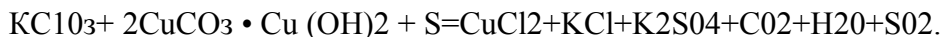
горная синь $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$... 19

сера 20

При отсутствии серы монохлорид меди в пламени не образуется. Сера в этом случае взаимодействует с хлоратом калия с выделением свободного хлора:



Реакция горения состава может быть приближенно выражена схемой



Этот состав чувствителен к механическим воздействиям и химически мало устойчив.

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

В составах синего огня возможно применение и хлорорганических соединений; наличие серы в этом случае уже необязательно. Чистота цвета пламени составов синего (точнее говоря, голубого) огня не превышает обычно 25—30%.

Один из составов белого огня, использовавшийся во время второй мировой войны, состоял из следующих компонентов в %:

натрат бария 56

нитрат калия 11

фторид бария 6

алюминий 19

сера 8

Нитрат бария сообщает пламени зеленоватый оттенок, нитрат калия — розоватый; при совместном их присутствии в составе пламя получается не яркого белого цвета.

§ 8. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ

Специальные испытания сигнальных звездок заключаются в определении силы света и цветности их пламени.

Сила света определяется при помощи фотоэлектрических люксметров по той же методике, как и для осветительных составов.

Определение цветности пламени сводится к установлению цветового тона и чистоты цвета пламени.

Если говорят, что цветовой тон пламени равняется $a = 0,620$ мкм и чистота цвета пламени $p = 40\%$, то это следует понимать в том смысле, что цветовое ощущение человеческого глаза от восприятия такого пламени будет одинаковым с цветовым ощущением от светового потока, получаемого смещением 40% монохроматического излучения с длиной волны $a = 0,520$ мкм с 60% излучения белого источника света.

Первая попытка количественного определения цветности пламени принадлежит К. И. Константинову (1846 г.). По существу предложенный им метод, основанный на использовании цветных светофильтров, применяется для этой же цели и до сего времени.

В настоящее время цветность окрашенных пламен измеряют по международной системе (XYZ) [93], согласно которой качество цвета определяется пропорцией, в которой следует смешать три основных цвета: X (красный), Y (зеленый), Z (синий), для того чтобы качество смеси совпало с качеством заданного цвета. Затем, пользуясь специальной диаграммой (рис. 14.1), переходят от трехцветных коэффициентов X, Y, Z к цветовому тону, которым определяется длина волны того монохроматического излучения, которое должно быть добавлено к белому излучению для воспроизведения интересующего нас цвета, и к определению второй величины, характеризующей цветность излучения, а именно, чистоты цвета.

Сумма X, Y и Z во всех случаях равна 1. Для перехода к значениям p и K следует на рис. 14.1 найти точку с координатами X и Y. Значение p (чистота цвета) определяется положением найденной точки на одной из дуг, огибающих точку В (белый источник света). Лучи, расходящиеся из точки В, указывают значение K (цветового тона) в мим.

Еще в конце 30-х годов цветность пламен определяли с помощью визуального трехцветного колориметра ГОИ системы Л. И. Демкиной. Малое время горения звездок делало эту работу весьма нелегкой. Полученные при работе на этом приборе данные приведены в табл. 14.4.

Таблица 14.4 Определение цветности пламени на колориметре системы Демкиной

					Цветовой тон,	Чистота цвета
Цвет: пламени	Компоненты состава	Коэффициенты			мкм	$P, \%$
Красный	Хлорат калия — оксалат	0,65	0,31	0,04	0,622	87
	стронция — идитол					
Желтый	Хлорат калия — нитрат бария — оксалат натрия — идитол	0,53	0,39	0,08	0,593	80
Зеленый	Хлорат бария — идитол	0,33	0,53	0,14	0,556	75

В настоящее время разработаны фотоэлектрические трехцветные колориметры, обеспечивающие высокую точность измерений; к числу их относится универсальный колориметр ВЭИ конструкции Шкловера.

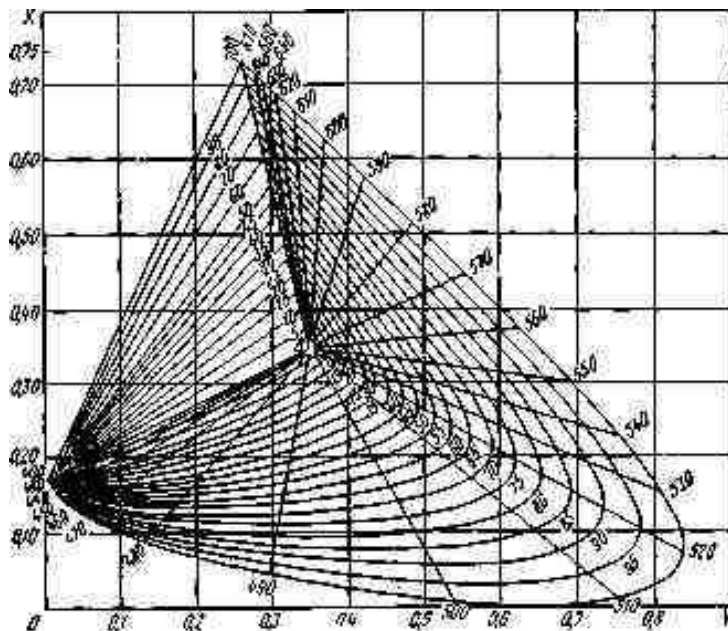


Рис. 14. 1. График для перехода от трехцветных коэффициентов X, Y, Z к координатам: цветовой тон и чистота цвета

Основной деталью его является колориметрическая головка, заключающая в себе три селеновых фотоэлемента, закрытые цветными светофильтрами. Светофильтры подогнаны таким образом, что каждый из трех приемников воспроизводит по спектральной чувствительности кривую соответствующей компоненты: красный — кривую компоненты X , зеленый — Y и синий — Z .

Переднее отверстие в колориметрической головке закрыто стеклом, поглощающим ультрафиолетовое излучение, и защищено от попадания постороннего света съемным тубусом.

Основные узлы колориметра, т. е. колориметрическая головка и эталонные лампы, крепятся на метровой оптической скамье.

Измерение фототоков, возникающих в фотоэлементах, производится при помощи чувствительных гальванометров или много-шлейфного осциллографа. Процесс измерения цвета сводится к отсчету показаний гальванометров и расчету определяемых величин X, Y, Z по заранее полученным градуировочным уравнениям. Для упрощения расчета имеется специальная номограмма. Градуировка колориметра производится по эталонным электролампам с паспортом ВНИИМ.

Этот же прибор может быть использован и для измерения силы света пиротехнических пламен, так как приемник Y (желто-зеленый) по спектральной чувствительности воспроизводит кривую относительной видности человеческого глаза.

ГЛАВА XV

ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

§ 1. ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА И ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВАМ

В отличие от других пиротехнических средств, зажигательные боеприпасы (снаряды, авиабомбы и т. д.) относят к группе боеприпасов основного назначения.

Зажигательные средства используются всеми видами вооруженных сил и являются 'важным средством поражения противника.

Они применяются для поражения самолетов и вертолетов, танков, кораблей, железнодорожных эшелонов, автомашин, ракетных установок и т. д.

Зажигательные средства широко используются для уничтожения или нанесения ущерба промышленным предприятиям, военным объектам, железнодорожным узлам, морским портам, для уничтожения складов горючего и боеприпасов.

По мнению зарубежных специалистов, при массированном применении против неподготовленного к защите личного состава зажигательные средства оказались весьма эффективным средством поражения живой силы, так как они вызывают тяжелые ожоги и производят деморализующее действие на боевой персонал.

Считают, что зажигательные средства в ряде случаев, когда условия благоприятствуют распространению пожара, являются более эффективными, чем боеприпасы, содержащие взрывчатые вещества. Эффективность действия зажигательных средств повышается при комбинированном применении их с фугасными и осколочными средствами или при совмещении в одном боеприпасе зажигательного и взрывного эффектов.

Зажигательные средства и составы должны удовлетворять ряду специальных требований. Требования эти весьма разнообразны и обуславливаются в каждом отдельном случае свойствами поджигаемого материала (горючие жидкости, дерево, ВВ или твердые ракетные топлива и т. п.) и конструктивными особенностями поражаемой цели (горючий материал открыт или защищен металлическими оболочками, прочность конструкции, возможность доступа воздуха и т. д.).

Учитываются также условия применения зажигательного вещества в боеприпасе (наличие взрывателя и воспламенительно-разрывного заряда, прочность и горючесть оболочки и т. п.), тактические условия применения (одиночное или массированное, комбинирование с боеприпасами взрывного действия и т. п.).

Кроме того, имеют значение особенности самих зажигательных веществ (агрегатное состояние, способность к самовоспламенению, потребность в кислороде воздуха, наличие взрывного действия и т. п.).

Частные требования будут указаны далее при рассмотрении отдельных видов зажигательных средств и составов. Однако можно все-таки выделить следующие общие требования к составам:

1. Наличие высокой температуры горения, которая должна быть во всяком случае не ниже 800—1000° С. Для зажжения трудновоспламеняемых материалов (сырое дерево, тяжелые нефтепродукты) или когда требуется проплавить стальные или дур-алюминовые оболочки, закрывающие доступ к горючим частям объекта, температура горения состава должна быть не Меньше 2000° С.

2. Достаточное время и интенсивность горения, обеспечивающие передачу поджигаемому материалу тепла в количестве, необходимом для воспламенения и горения. Это время

определяется главным образом воспламеняемостью поджигаемого материала и зажигательной способностью самого состава.

3. Способность легко воспламеняться от обычных воспламенительных составов (воспламенительно-разрывных зарядов) не только при обычной, но и при низкой температуре.

4. Тушение горящих зажигательных составов должно быть затруднительным.

5. К большинству зажигательных составов, кроме жидких нефтепродуктов и фосфорных композиций, предъявляется также требование образовывать при горении конденсированные продукты (шлаки), которые существенно повышают зажигательное действие составов.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАЖИГАТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ И СОСТАВОВ

Зажигательные средства

1. Средства авиации: малокалиберные снаряды (осколочно-зажигательно-трассирующие (ОЗТ), бронебойно-зажигательные (БЗ) и бронебойно-зажигательно-трассирующие (БЗТ) и пули (БЗ и БЗТ), а также авиабомбы и кассеты, зажигательные баки, стрелы, ампулы.

2. Средства артиллерии: пушечные и реактивные снаряды сосредоточенного и рассеивающего действия, зажигательные мины сосредоточенного и рассеивающего действия.

3. Средства пехоты: винтовочные и ручные гранаты, зажигательные бутылки, ранцевые огнеметы, реактивные гранатометы-огнеметы, ампулометы, зажигательные патроны, БЗ и БЗТ пули.

4. Средства танковых войск: огнеметные танки и самоходные огнеметы, ампулометы, зажигательные патроны, БЗ и БЗТ пули.

5. Средства химических и инженерных войск: огнеметы (возимые, стационарные), огневые фугасы направленного и ненаправленного действия.

По характеру поражаемых целей зажигательные средства можно разделить на две большие группы, существенно отличающиеся друг от друга по своему действию и по рецептам составов.

К первой группе относятся малокалиберные боеприпасы (снаряды, пули), используемые преимущественно для зажигания жидких топлив в самолетах, хранилищах и т. п.

Вторая группа включает обширную номенклатуру средств (авиабомбы, артснаряды и мины, огнеметы, гранаты), которые используются для поражения различных наземных объектов, включая и живую силу, как в зоне боевых действий, так и в тылу противника.

Зажигательные составы

По агрегатному состоянию их подразделяют на твердые, жидкие и жидко-вязкие. В ряде случаев для усиления зажигательного действия боеприпаса в нем одновременно используются твердые и жидкие (или жидко-вязкие) вещества.

В зависимости от вида используемых для их изготовления веществ зажигательные составы можно разделить на следующие четыре типа:

- 1) составы на основе высококалорийных металлов (Mg, Al, Zr);
- 2) составы (смеси) на основе жидких горючих;
- 3) составы, представляющие комбинацию названных двух типов;
- 4) зажигательные смеси на основе фосфора и его производных.

Кроме того, как зажигательные вещества могут быть использованы активные окислители: фториды галогенов, хлорная кислота и др.

С точки зрения потребности в кислороде воздуха все зажигательные составы (применяемые или исследуемые) можно разделить на три группы:

1. Составы, действие которых основано на экзотермической реакции между горючим и окислителем, имеющимся в составе.
2. Составы, для горения которых требуется кислород воздуха.
3. Индивидуальные вещества или смеси, которые сами являются чрезвычайно активными окислителями и при контакте с горючими жидкостями вызывают их воспламенение.

К первой группе относятся:

- составы с окислителями-солями или с окислителями-взрывчатыми веществами;
- термитно-зажигательные составы, окислителями в которых являются оксиды железа с добавками кислородсодержащих солей.

Вторая группа — составы (смеси) без окислителей, включает:

- жидкие смеси (огнесмеси) на основе нефтепродуктов, вязкие огнесмеси, огнесмеси с наполнителями, металлизированные огнесмеси (пирогели), отвержденные горючие;
- магниевые сплавы типа «электрон»;
- фосфор и его производные;
- щелочные металлы.

В качестве потенциальных представителей третьей группы могут быть названы, как уже указывалось, фториды галогенов, хлорная кислота и др.

Наконец, составы могут подразделяться по способу инициирования. Одни из них самовоспламеняются при контакте с кислородом воздуха (фосфор и его производные, некоторые металлоорганические соединения) или с водой (калий, натрий, их сплавы). Другие воспламеняются при ударе снаряда (или пули) о преграду или под действием взрыва шашки ВВ составы с окислителями — солями типа фотосмесей, смеси взрывчатых веществ с металлическими порошками).

Жидкие и вязкие огнесмеси, а также термитно-зажигательные составы воспламеняются от пиротехнических воспламенителей (воспламенительно-разрывные заряды, воспламенительные и переходные составы), а иногда также от химических запалов.

§ 3. СОСТАВЫ С ПОРОШКАМИ МЕТАЛЛОВ И ОКИСЛИТЕЛЯМИ — СОЛЯМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В МАЛОКАЛИБЕРНЫХ СНАРЯДАХ

Малокалиберные зажигательные снаряды и пули попользуются главным образом для поджигания жидкого горючего в самолетах и вертолетах. Поэтому рассмотрим условия, необходимые для надежного поджигания горючего.

Воспламенение и горение жидких топлив

Горение бензина, керосина и других жидких углеводородов происходит в газовой фазе. Горение может происходить только тогда, когда концентрация пара горючего в воздухе находится в известных пределах, индивидуальных для каждого вещества. Если пары горючего будут содержаться в воздухе в малом количестве, то горение не возникнет, так же как и в том случае, когда паров горючего будет слишком много, а кислорода — недостаточно.

Температура самовоспламенения — это та температура, до которой нужно нагреть вещество, чтобы оно загорелось. Большинство горючих жидкостей имеет температуру самовоспламенения в пределах от 250 до 650°. Исключение составляют сероуглерод (112° С), диэтиловый эфир (180°С).

Авиационные топлива США марок JP-1 и JP-3 имеют температуру самовоспламенения 204—260° С при задержке воспламенения от 100 до 200 с. Авиационные бензины имеют температуру самовоспламенения от 430 до 510° С при задержке воспламенения от 2,0 до 2,5 с.

Температурой вспышки называют ту наименьшую температуру жидкости, при которой пары ее образуют с воздухом смесь, способную воспламениться при поднесении к ней стандартного пламени. При этом сгорает только смесь паров жидкости с воздухом, а горения жидкости не возникает. Объясняется это малой скоростью испарения жидкости. Сгорание смеси паров происходит так быстро, что за это время не успевает испариться новая порция жидкости, необходимая для горения. Жидкости, имеющие температуру вспышки ниже 45° (бензин, ацетон, бензол, метиловый спирт, скипидар и др.), называются легковоспламеняющимися. Такие жидкости, как 1мазут, соляровое масло, глицерин, температура вспышки которых выше 45° С, называют горючими.

Если нагреть жидкость выше температуры вспышки, то скорость испарения ее увеличится.

Температурой воспламенения называют ту наименьшую температуру жидкости, при которой она воспламеняется при поднесении к ней стандартного пламени и *продолжает гореть*. Для легковоспламеняющихся жидкостей температура воспламенения выше температуры вспышки всего на 1—5°, а для горючих жидкостей с температурой вспышки выше 100° С эта разница достигает 30° и более.

При установившемся горении жидкости происходит взаимная диффузия ее паров и воздуха в зону горения. Пары жидкости непрерывно поступают в зону горения только в том случае, когда жидкость непрерывно получает тепло, необходимое для испарения. Это тепло поступает к поверхности жидкости из пламени. Таким образом, источник воспламенения нужен только для возникновения горения, а дальше горение само себя поддерживает.

В нашем случае источником воспламенения являются накалившиеся продукты горения зажигательного состава, образующиеся при срабатывании снаряда в топливном баке. Сила взрыва зажигательного снаряда, как правило, недостаточна для того, чтобы разрушить полностью топливный бак самолета. Но взрываясь в баке с горючим, снаряд обеспечивает создание отверстия, через которое выливается некоторое количество горючего; горючее, вступая в контакт с продуктами горения зажигательного состава и с воздухом,

воспламеняется. Через пробойну внутрь бака поступает воздух, необходимый для поддержания начавшегося горения.

Горение топлива может быть безотказно вызвано при попадании зажигательного снаряда внутрь протектированного самолетного топливного бака над уровнем жидкости, если в свободном объеме бака находится смесь паров горючего с воздухом; последний может проникать туда через пробойны или просачиваться через неплотности. Горение редко возникает внутри бака при попадании снаряда ниже уровня жидкости. Было потрачено много усилий на создание зажигательных снарядов и пуль, способных воспламенить горючее с первого попадания ниже уровня жидкости. Этого удалось достичь, когда были разработаны зажигательные снаряды с большей продолжительностью вспышки и с продолжительным горением частичек состава, образующихся при взрыве. Эти длительно горящие частички воспламеняют струйки и брызги горючего, выбрасываемые наружу через входное отверстие волной давления, создаваемой снарядом в жидкости. При взрыве снаряда часть топлива будет диспергироваться, образуя взвесь капелек горючего в воздухе, что также благоприятствует воспламенению. Вблизи источника воспламенения часть капель горючего испаряется, эти пары воспламеняются и создают первоначальный фронт пламени.

Многочисленные испытания показали, что воспламеняемость горючих жидкостей определяется в основном их относительной летучестью и вязкостью. Поэтому керосин, имеющий относительно низкую летучесть и большую вязкость, значительно труднее воспламеняется, чем бензин. По той же причине пламя вдоль бензиновой струи распространяется быстро от начала до конца ее и несгоревшего топлива остается мало. При поджигании керосиновых струй пламя редко распространяется дальше чем на несколько сантиметров от точки поджигания, поэтому большая часть топлива, выброшенного струей, остается несгоревшей.

Эффективность зажигательных снарядов в большой степени зависит также от давления окружающей атмосферы, так как оно, при прочих равных условиях, определяет интенсивность притока кислорода к очагу загорания и, следовательно, возможность самораспространения возникшего пожара. По данным зарубежной печати [119], минимальная энергия, необходимая для воспламенения топливо-воздушных смесей, резко возрастает с уменьшением давления (обратно пропорционально давлению в степени ~1,8). Поэтому на очень больших высотах пожары не возникают.

Малокалиберные снаряды и пули [151]. В зависимости от назначения различают осколочно-зажигательные и осколочно-зажигательно-трассирующие снаряды (рис. 15.1 и 15.2); бронебойно-зажигательные (БЗ) и бронебойно-зажигатель-но-трассирующие (БЗТ) снаряды (рис. 15.3—15.6). Точно также и пули бывают (рис. 15.7) пристрелочно-зажигательные, БЗ и БЗТ.

В осколочных снарядах в донной части камеры помещается шашка зажигательного состава, а в головной — шашка взрывчатого вещества. При встрече снаряда с целью срабатывает чувствительный головной взрыватель, происходит взрыв шашки ВВ. Взрыв этот дробит шашку зажигательного состава и тем самым обеспечивает быстрое его сгорание. Продукты сгорания, имеющие очень высокую температуру, остывая, отдают тепло горючей жидкости и вызывают ее воспламенение.

Иногда в снаряды запрессовывают смесь ВВ с алюминиевой пудрой; эта смесь, являясь разрывным зарядом, одновременно действует и как зажигательное вещество. Предложены также осколочно-зажигательные снаряды, корпуса которых для усиления зажигательного действия снаряда изготавливают из сплава титан— цирконий, сгорающего при взрыве. Описаны также снаряды с центральным расположением шашки ВВ (по оси) и зажигательной шашкой на периферии, снаряды с готовыми поражающими элементами в

виде мелких свинцовых шариков ('патенты США 3.498.857, 1970; 3.396.060, 1968; 3.370.5Э6, 1968; 3.421.439, 1969 ит. д.

В БЗ и БЗТ снарядах зажигательный состав помещается л ибо внутри прочного корпуса (рис. 15.5 и 15.6), либо внутри баллистического наконечника (рис. 15.3), либо одновременно и в том и в другом (рис. 15.4). Большинство современных конструкций БЗ и БЗТ снарядов не имеет специальных взрывателей и шашек ВВ: пиротехнический состав 'воспламеняется при ударе снаряда о броню. Наличие трассера и шашки зажигательного состава внутри корпуса обуславливает зажигательный эффект снаряда после его проникновения за броню.

Зажигательные пули разных типов, представленные на рис. 15.7, аналогичны описанным выше малокалиберным снарядам по конструкции и принципу действия.

Количество энергии, передаваемой топливу при взрыве зажигательного снаряда, зависит от характера горения состава (температура горения, состав продуктов сгорания), а также и от степени восприятия энергии топливом. Температура, развиваемая при взрыве зажигательного снаряда, равна 2500—3000° С и даже выше. От пламени взрыва к топливу тепло передается в основном лучеиспусканием. Наличие в продуктах горения зажигательных составов горячих твердых частиц играет положительную роль в процессе воспламенения жидких теплив.

Хотя количество энергии, передаваемое топливу, можно оценить, пользуясь законами излучения, однако ввиду большой сложности процессов, протекающих при взрыве зажигательных снарядов в емкостях с горючими жидкостями, при отработке и выборе составов предпочтение отдают экспериментальным методам оценки эффективности, основанным на проведении многочисленных натурных или модельных испытаний в условиях, максимально приближающихся к реальным.

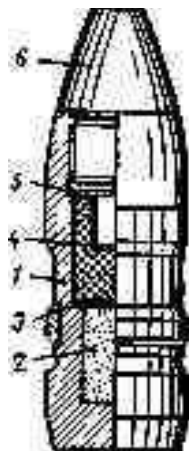


Рис. 15.1. Осколочно-зажигательный снаряд:

1—корпус; 2—зажигательная шашка; 3—прокладка; 4—шашка взрывчатого вещества; 5—прокладка; 6—взрыватель

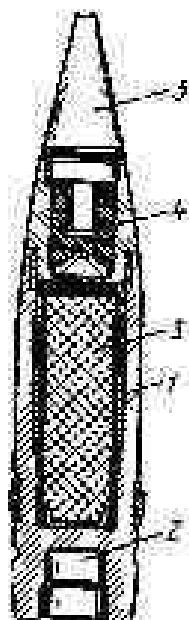


Рис. 15.2. Осколочно-зажигательно - трассирующий снаряд (патент ФРГ 1.278.290, 1968 г.):

1— корпус; 2— трассер; 3—зажигательная шашка; 4—кумулятивная шашка ВВ; 5 —взрыватель

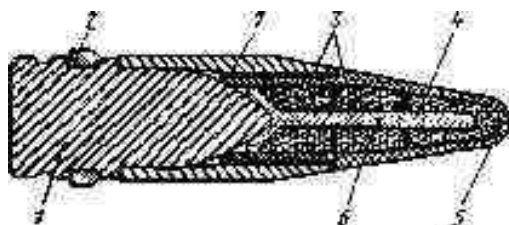


Рис. 15.3. Американский 20-мм бронебойно-зажигатель-ный снаряд:

1—бронебойный сердечник; 2—ведущий пояс; 3— основной зажигательный состав; 4— воспламенительный состав; 5—алюминиевый баллистический наконечник; 6— наковальня из алюминиевого сплава; 7—стальной корпус

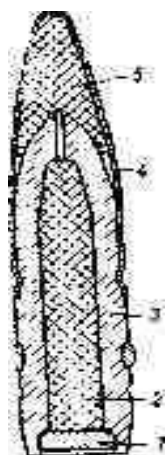


Рис. 15.4. Бронебой-но-зажигательный снаряд:

1—дно; 2—зажигательная шашка; 3—корпус; 4— баллистический наконечник; 5 —зажигательная шашка

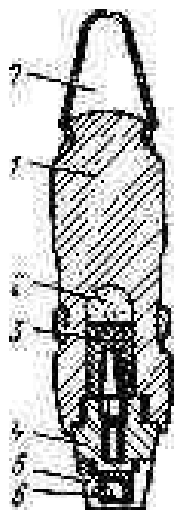


Рис. 15.5. Бронебой-но-зажигательно-трассирующий снаряд:

1— корпус; 2—зажигательная шашка; 3— шашка взрывчатого вещества; 4— взрыватель; 5—трасс-серная гайка; 6—трассер; 7—баллистическим наконечник

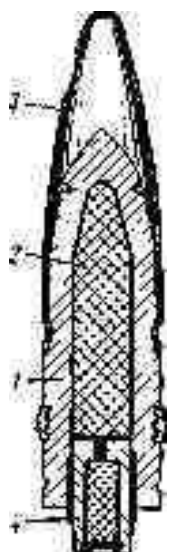


Рис. 15.6. Бронебой-но-зажигательно-трассирующий снаряд'

1—корпус; 2—зажигательная шашка; 3—баллистический наконечник; 4—трассер

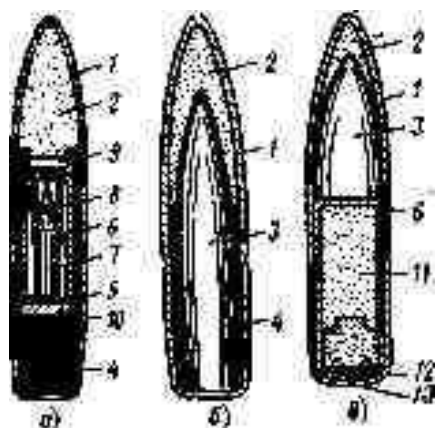


Рис. 15.7. Зажигательные пули:

а—пристрелочно-зажигательная; б—броне-бойно-зажигательная; в—бронебойно-зажигательно-трассирующая; 1—юбочка — плакированная томпаком сталь; 2—зажигательный состав; 3—стальной сердечник; 4—свинцовая рубашка; 5—латунный кружок; 6—стаканчик латунный; 7—стальной ударник с жалом; 8—латунный предохранитель (разрезное кольцо); 9—капсюль; 10—железная прокладка; 11—трассирующий состав; 12—колечко; 13—отверстие

Зажигательные составы. В табл. 15.1 приведены рецепты наиболее типичных составов для малокалиберных снарядов и пуль.

За последние годы в разных странах разработано и испытано в малокалиберных снарядах много составов на основе окислителей-солей. Составы этого типа теперь полностью вытеснили белый 'фосфор и трассирующие составы, которые использовались 'раньше в этих зажигательных средствах.

Основой большинства зажигательных составов является порошок сплава Al—Mg (50/50), который оказался наилучшим из большого числа испытанных порошков различных металлов и сплавов.

В качестве окислителя лучшим по эффективности составов и по технологическим свойствам оказался нитрат бария. Эффективность составов на его основе повышается при добавлении к ним небольшого количества перхлората калия. Последний, имея одинаковое с нитратом бария содержание активного кислорода, отличается более низкой температурой разложения. Перхлорат аммония также использовался в составах, но, будучи довольно чувствительным к механическим воздействиям, представляет большую опасность в производстве. Перхлораты других металлов (натрия, лития), хотя и испытывались, но широкого применения не получили из-за большой гигроскопичности и технологических трудностей при снаряжении изделий.

Двойные смеси из металлического горючего и окислителя в производстве легко расслаиваются, плохо прессуются и плохо текут в автоматических аппаратах. Поэтому к ним стали добавлять связующие (чаще всего резинат кальция, асфальтит) и графит, а для предотвращения комкования и улучшения сыпучести— стеараты кальция, цинка, алюминия.

§ 4. ТЕРМИТНО-ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ

Основой этих составов является железо-алюминиевый термит, который входит в 'них в количестве от 40 до 80%. Термит—это механическая смесь грубодисперсного алюминиевого порошка и железной окалины (Fe₃O₄). При горении смеси реакция протекает следующим образом:



.....76% ...24%.... 45%55%

Таблица 15.1 Составы для малокалиберных зажигательных снарядов и пуль

Индекс или № патента	Компоненты, %	Индекс или № патента	Компоненты, %	Индекс или № патента	Компоненты, %
СОСТАВЫ, содержащие 45-50% сплава Al - Mg (50/50)% указан процент остальных компонентов.					
JM-11	Ba(NO ₃) ₂ 50	JM-28	Ba(NO ₃) ₂ 40 KC104 10	JM-112	Порошок вольфрама 5 Ba (NO ₃) ₂ 50
JM-21A	Ba(NO ₃) ₂ 48 Резинат Ca 3 Асфальтит 1	JM-385	NH ₄ C104 49 Резинат Ca 2	JM-136	KC104 48 Резинат Ca 2
JM-23	KC104 50	JM-69	Ba(NO ₃) ₂ 40 Fe ₂ O ₃ 10	JM-142	Ba(NO ₃) ₂ 48 Асфальтит 5 Графит 1
Составы, указаны в США и составах М-214					

3.421.439	NH ₄ C104 35 Al 52 Гексоген 6 Стеарат Ca 2 Графит 1	3.370.536	Цирконий 98 Сплав AM 1 Ba (N03)2 1	2.669.18 2	Ba(N03)2 55 Mg 38 Al 7
2.120.809	Ba(NO ₃) ₂ 18 Al 50 1, 3,5 тринитро бензол 32	3.101.053	KC104 22,5 Сплав AM 22,5 Цирконий 50 Тротил 5	M-214	Цирконий 50 Сплав AM 25 KC104 25
—	KC104 66 Al 34	Бризантный зажиг. состав MOX-2B			
—	KC104 50 Mg 50	Al-порошок52Тротил4 NH ₄ C104.....35Стеарат Ca 2 Гексоген-Воск(97/3) .6.....Графит 1			
ские [119	KNO ₃ 65 Al 26 Древ. уголь 9 1.				

Примечание. Составы с индексами JM M-214 MOX-2B - американские
Характерными особенностями, отличающими горение термитов от горения других составов, являются:

- 1) почти полное отсутствие газообразных продуктов реакции, что обуславливает беспламенность горения и малый радиус действия горящего термита;
- 2) высокая температура горения (2400—2600° C);
- 3) образование при горении расплавленных огненно-жидких шлаков, которые могут проплавливать металлические листы;
- 4) большая трудность воспламенения термита, особенно в запрессованном состоянии; температура самовоспламенения его ~1300° C; для воспламенения термитов применяют специальные переходные составы, содержащие 40—60% термита;
- 5) тушить термит трудно, он способен гореть даже под водой. Известны и другие виды термитов, содержащих вместо Fe₃O₄ оксиды других металлов: марганцевый термит (4Al+3MnO₂), хромовый (2Al+Cr₂O₃) и др. Наиболее эффективным в зажигательных составах оказался железо-алюминиевый (железный) термит.

Однако из-за указанных выше недостатков (пп. 1 и 4) железный термит как таковой в качестве зажигательной смеси не применяют. Его используют в многокомпонентных термитно-зажигательных составах, куда наряду с термитом входят еще окислитель — соль, дополнительное металлическое горючее и связующее (см. табл. 15.2). Введение в термит различных добавок имеет целью облегчить воспламенение, создать пламя при горении, увеличить теплоту горения, ускорить или замедлить процесс горения, повысить механическую прочность запрессованных изделий, улучшить текучесть и прожигающее действие шлаков и т. п.

Таблица 15.2 Термитно-зажигательные составы

Назначение или индекс состава	Компоненты, вес. %				
	железная окалина	Al	Ba (NO ₃) ₂	KN O ₃	Прочие компоненты
Для ЗАБ	50	24	26		
Для 76-мм зажигательных снарядов	21	13	44	6	Mg—12 связующие—4
Термит со связующими	61	23	15	—	Сера 0,7
Термит серный Баритовый термит	44 50	25 25	29	—	Касторовое масло—0,3 Сера—2 BaSO ₄ —15
—					Бакелит—10

Теплота горения состава для ЗАБ ~1,1 ккал/т (4,6 кДж/г). При горении состава образуется 2,5 вес. % газообразных продуктов.

Добавка нитратов в термит повышает его тепловой эффект, создает пламя при горении, снижает температуру вспышки, но в то же время несколько повышает чувствительность состава к механическим воздействиям.

В качестве связующих в составы вводят органические вещества — смолы, а также иногда серу.

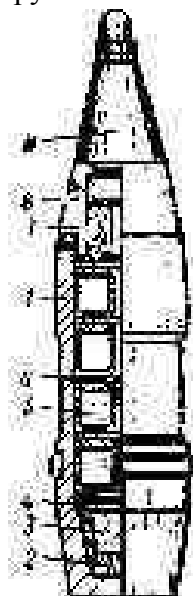


Рис. 15.8. Артиллерийский сегментный снаряд рассеивающего действия:

1—корпус; 2—донный вкладыш; 3—вышибной заряд; 4—диафрагма; 5—зажигательный сегмент;

6—прокладка; 7—головной вкладыш; 8—головка; 9— дистанционная трубка

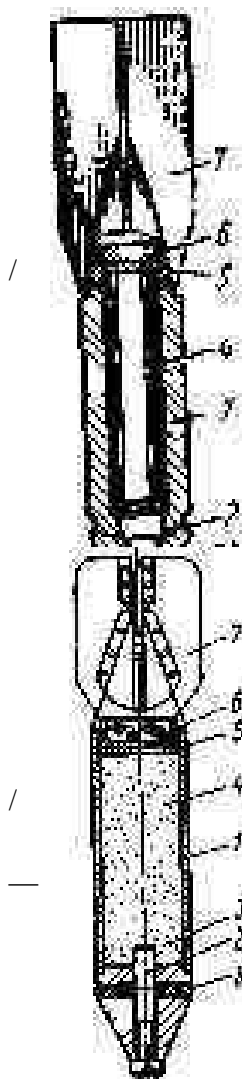


Рис. 15.9. Электронно-термитная ЗАБ-Э-1 [17]:

— «электронный корпус»; 2—газоотводные отверстия; 3—очко под взрыватель; 4—термитно-зажигательная шашка; 5— картонные прокладки; 6 — донная пробка; 7— стабилизатор

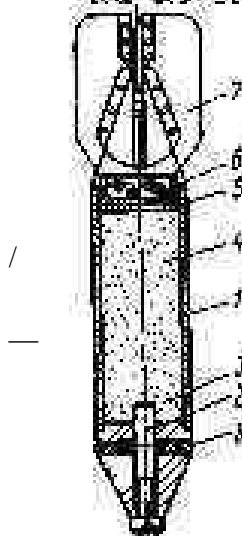


Рис. 15.10. Термитная ЗАБ.2,5Т [17]:

— корпус; 2—воспламенительная шашка; 3—переходный состав; 4—термитно-зажигательный состав; 5—картонная прокладка; 6—донная пробка; 7 — стабилизатор; 8— газоотводные отверстия.

При сгорании составов, содержащих серу, получаются более легкоплавкие шлаки, в которых наряду с железом содержатся также и сульфиды металлов.

Термитно-зажигательные составы широко использовались для снаряжения авиабомб (рис. 15.9, 15.10) сосредоточенного, рассеивающего и комбинированного действия, электронно-термитных авиабомб, в артиллерийских снарядах (рис. 15.8) и минах рассеивающего действия, а также безоболочных шаров и шашек.

Для того чтобы расширить по возможности площадь, поражаемую одной авиабомбой (снарядом, миной), в зарубежных армиях комбинируют термитно-зажигательные составы с фосфорными составами, натрием и т. п.

Для затруднения операций по тушению пожаров зажигательные авиабомбы иногда снабжают небольшими взрывными зарядами.

§ 5. СПЛАВ «ЭЛЕКТРОН» И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Сплав «электрон» нашел широкое применение для изготовления корпусов электронно-термитных авиабомб (рис. 15.9) и электронно-термитных зажигательных элементов артиллерийских снарядов. Примерный состав этого сплава: Mg—90—94%; Al— 0,5—8%, Zn и Mn—в сумме 1,5—5%. «Электронный» корпус бомбы является и зажигательным веществом, так как при горении термитного состава, заполняющего полость бомбы, корпус расплавляется и загорается при температуре ~650°С. Сплав «электрон» горит за счет кислорода воздуха, образуя при этом небольшое яркое белое пламя и выделяя белый дым окиси магния. «Электрон» может гореть не только за счет кислорода (и азота) воздуха, но также и за счет кислорода, имеющегося в соприкасающейся с ним древесине. При сгорании электрон развивает высокую температуру (до 2000° С) и выделяет значительное количество тепла: ~6 ккал/г (~25 кДж/г).

Сплав «электрон» имеет плотность 1,80—1,83 г/см³ и обладает хорошими прочностными характеристиками. Он вполне стоек по отношению к щелочным растворам, но легко корродирует под действием даже слабых растворов кислот, аммониевых солей, под действием морской воды и т. п. Для защиты от коррозии «электронный» корпус ЗАБ оксидируют, а потом покрывают лакокрасочными покрытиями. Электронно-термитные ЗАБ показали себя весьма эффективным средством при массовом применении и сейчас сохраняются на вооружении ВВС ряда государств. Разрабатывается бомба с корпусом из сплава Mg—Cd, при горении которой образуется сравнительно высокотоксичная окись кадмия.

§ 6. СМЕСИ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ НАПАЛМ

Эти смеси делятся на следующие основные группы:

- 1) жидкие (незагущенные) нефтепродукты;
- 2) отвержденные горючие;
- 3) жидко-вязкие (загущенные) зажигательные смеси;
- 4) металлизированные зажигательные смеси (пирогели).

1. Жидкие нефтепродукты. Они широко применялись в период первой и второй мировых войн в различных зажигательных средствах. Так, например, зажигательные бомбы наполнялись нефтью, мазутом, керосином, бензином; в некоторых случаях с целью увеличения времени горения и уменьшения распыления жидкостей в них добавляли вату или хлопчатобумажные концы (до 15%).

Основными преимуществами жидких нефтепродуктов как зажигательных веществ являются: большой тепловой эффект (1 г керосина дает при сгорании 10 ккал, термит — 0,8 ккал); образование при горении большого пламени, а следовательно, и создание большого очага пожара; малая скорость горения и достаточно широкая сырьевая база.

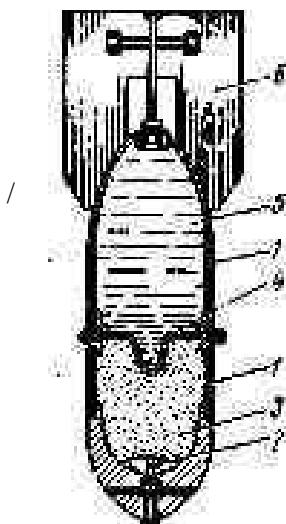


Рис. 15.11. Бомба комбинированного снаряжения ЗАБ-80-ТГ [17]:

—корпус; 2—воспламеняющая шашка; 3— термитно-зажигательный состав; 4—диафрагма; 5—отвержденное горючее; 6— стабилизатор

Недостатками их являются: низкая температура горения (700—900 С, температура горения термита 2400° С); малая плотность (0,7—0,8, плотность спрессованного термита 3—3,4); отсутствие твердых продуктов сгорания—шлаков; чрезмерно большая подвижность, растекаемость и дробимость; излишняя легкость испарения, следствием чего является бурное горение при сообщении жидкости достаточно мощного теплового импульса.

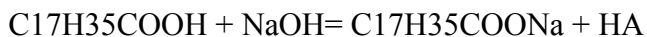
Применяемые в настоящее время в ряде армий капиталистических стран жидкие зажигательные смеси — это жидкости малой вязкости, получаемые смещением бензина с тяжелым моторным или дизельным топливом или минеральными маслами. Незагущенные смеси применяют только в ранцевых огнеметах. Из-за сильной дробимости применение их в танковых или самоходных огнеметах, а также в зажигательных авиабомбах нецелесообразно.

2-Отвержденные горючие. Так называют горючие жидкости (углеводороды), превращенные путем соответствующей обработки в студнеобразное состояние.

Отвержденное горючее как самостоятельно, так и в комбинации с термитом может применяться для снаряжения тяжелых бомб, предназначенных для поджога крупных деревянных строений (рис. 15.11).

Получение отвержденных горючих может осуществляться растворением В нефтепродуктах стеариновой кислоты (до 5%) с последующей обработкой их спиртовым раствором едкого натра (0,5 %-ный раствор NaOH).

Протекающая при смешении этих двух жидкостей реакция может быть выражена следующим образом:



.....стеариновая кислота.....мыло

Горячую жидкость через шланги разливают в корпуса бомб, где, охлаждаясь, она превращается либо в студень, либо при большом количестве отвердителей в твердую массу, напоминающую парафин.

По указанному способу получают «твердую нефть», «твердый керосин» и т. п.

На практике для получения отвержденных горючих можно пользоваться техническим стеарином, представляющим собой смесь стеариновой и пальмитиновой кислот, последняя имеет формулу $C_{16}H_{32}O_2$.

Отвержденные обычным способом бензин и керосин легко воспламеняются от горящей спички. При действии ЗАБ куски студня разбрасываются и создают много очагов пожара.

Калорийность и плотность отвержденного горючего близки к калорийности и плотности соответствующего нефтепродукта. Температура горения отвержденного керосина $800—1000^{\circ}\text{C}$. Плавится отвержденное горючее при температуре около 60°C .

Приготовление, транспортировка, хранение и применение «твердого бензина» в народном хозяйстве описано в [54]. Здесь основой процесса отверждения бензина является получение его высококонцентрированной эмульсии и последующая ее пластификация. Отвердителями служат казеин, мочевиноформальдегидные смолы или растворы поливинилового спирта. Таким путем можно получать отвержденные продукты с содержанием в них 95—98% жидких углеводородов.

В последние годы широкое развитие получили методы микро-капсуляции мелких капелек жидкостей или мелких частиц твердых веществ в полимерные оболочки — капсулы. Эти методы дают возможность превращать жидкие материалы, в том числе и жидкие топлива, в поевдотвердое состояние. Техника микрокапсуляции открывает новые возможности для получения эффективных зажигательных смесей — отвержденных нефтепродуктов и других горючих веществ.

3. Жидко-вязкие (загущенные) зажигательные смеси. Эти смеси представляют собой студнеобразную массу, состоящую из жидкого горючего и загустителя. Для загущения было предложено и испытано множество органических веществ естественного и искусственного происхождения.

Однако только немногие из них нашли практическое применение. Наиболее удачными оказались каучук (натуральный и синтетический), алюминиевые соли смеси жирных и нафтеных кислот, полиакрилаты.

При добавлении к бензину натурального/каучука, а также некоторых синтетических каучуков получается масса, напоминающая по консистенции и внешнему виду резиновый клей. Она хорошо прилипает к цели, горит довольно медленно, обеспечивая эффективную передачу тепла поджигаемому материалу.

Смеси подобного рода широко применялись войсками США и Германии. Однако в связи с дефицитностью каучука в начале второй мировой войны в США был разработан загуститель типа М1, представляющий собой гранулированную смесь алюминиевых солей нафтенной (25%), олеиновой (25%) кислот и смешанных жирных кислот кокосового масла (50%). Этот загуститель был назван напалмом (от начальных слогов слов нафтенная и пальмитиновая), а в дальнейшем этим названием стали именовать не только загустители, но и загущенные смеси.

Сырьем для изготовления порошка напалма являются: смесь упомянутых выше кислот, водный раствор едкого натра и раствор алюминиевых квасцов. Процесс ведется при избытке смеси кислот (HR). Протекающая при этом реакция может быть записана следующим образом:



Схема получения напалмового загустителя показана на рис. 15.12. В смесителе происходит осаждение алюминиевого мыла;

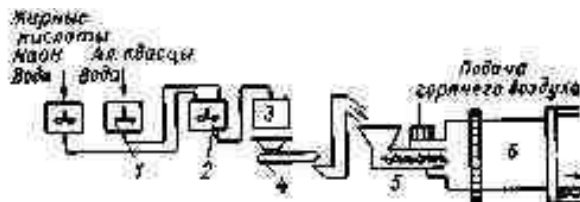


Рис. 15.12. Схема получения напалмового загустителя:

1—мешалка; 2— смеситель; 3—центрифуга; 4— транспортер; 5— шнек;

6—вращающаяся сушилка

полученная суспензия центрифугируется до содержания 1 волн в ней 35%. Влажный напалм сушится горячим воздухом с температурой около 160 С в барабанной сушилке до влажности 0,4— 0,8%, а затем измельчается на мельницах. Полученный порошок может долго храниться, без потери свойств, в герметичной упаковке.

Содержание алюминия в напалме составляет 5,4—5,8%. Излишняя влажность, а также примеси щелочей, солей Си, Fe, Mn, Со, РЬ, кислот, спиртов, ингибиторов коррозии, содержащих амины, могут вызывать частичное или полное расслоение геля, образуемого загустителем с бензином. Напалм гигроскопичен и способен при долговременном хранении реагировать с кислородом воздуха, что также приводит к ухудшению свойств загущенного бензина.

Загуститель М2, также разработанный в США, отличается от загустителя М1 добавкой в него до 5% обезвоженного аиликагеля для предотвращения комкования и улучшения текучести порошка. Загуститель М2 более стабилен. Загуститель М4 — это алюминиевая соль изооктановой кислоты с добавкой 2% силикагеля.

Хорошо загущенный бензин получается также при добавлении к нему изобутилметакрилатного полимера АЕ.

Судя по зарубежным данным, В последнее время большое применение получил новый загуститель напалм Б — порошок полистирола. Высокая стабильность его позволяет снаряжать им бомбы на заводе и хранить их в течение длительного времени.

В качестве горючей основы вязких огнесмесей — напалмов — попользуются бензин и керосин, а также смеси бензина с тяжелым моторным топливом или другими нефтепродуктами. Для приготовления огнесмесей жидкое горючее на заводе, в полевой смесительной установке или непосредственно в снаряжаемом объекте смешивают с загустителем. Для получения огнесмесей, применяемых в ранцевых огнеметах, в них добавляют 2—4% загустителя, в танковых огнеметах — 3—9%, а в зажигательных авиабомбах или б.аках и в огневых фугасах — 3—12%. Порошок загустителя растворяется при перемешивании за 18—24 часа.

Некоторые характеристики зарубежных напалмовых смесей приведены в табл.15.3.

Таблица 15.3 Состав некоторых напалмовых смесей

Индекс	Горючее	Индекс и состав загустителя, %		Содержание загустителя, %	Используется для снаряжения
Напалм 1 (NP1)	Бензин	M1 Нафтенат A1	25	4-8	ЗАБ, ранце
		Пальмитат A1	50		вых, танковых
		Олеат A1	25		и самоходных
					огнеметов
Напалм 1 (NP1)	Бензин	M4 Изооктанат		4—8	То же
		алюминия	98		
		Силикагель	2		
Напалм 3 (NP3)	Керосин	M1		3—4	Зажигатель
					ных снарядов и
					патронов
Напалм ИМ (JM)	Бензин	M Изобутилме-та-крилат AE	95	10—11	ЗАБ
		Стеаринова я			
		кислота	3		
		Окись кальция	2		
Напалм Б (NPB)	Бензол 25% Бензин 25%	B Полистирол		50	ЗАБ

В ряде стран продолжают работы по изысканию более эффективных загустителей и зажигательных смесей. В частности, в качестве загустителей предложены полипропилен, полиоксиэти-лен, сополимер бутадиена и стирола (соотношение 3:1) и др. В качестве горючих жидкостей предложены соединения ароматического ряда, нитропарафины, сероуглерод, металлоорганические соединения, фосфорные композиции, а также различные их комбинации с нефтепродуктами (патенты ФРГ 1.278.290, 1969; 1.240.760, 1967 и 956.919, 1957).

4. Металлизированные зажигательные смеси на основе нефтепродуктов. Эти более эффективные смеси, называемые пирогеями, имеют более высокую температуру горения (до 1400—1600° С). Приготавливают их, добавляя в обычный напалм порошки металлов (Mg, Al или сплавов Al—Mg), тяжелые нефтепродукты (асфальт, мазут), некоторые горючие полимеры (изобутилметакрилат, полибутадиен) и кислородсодержащие соли (нитрат натрия). Магний обычно вводится в виде специально разработанной пасты «ГУП»

(«гоор»), представляющей собой смесь порошка .магния, окиси магния, активированного угля, керосина и асфальта. В табл. 15.4 приведены рецепты некоторых пирогелей.

Таблица 15.4 Составы металлизированных зажигательных смесей [1191

Компоненты	Содержание п %		
	РТ-1	РТ-2	РТ-3
Паста «ГУП»	49	30	--
Изобутилметакрилатный полимер АЕ	3	--	--
Магний (крупный) ...	10	10	30
.. Аллюминиево-магниевоый сплав 50/50	--	--	10
Нитрат натрия	5	8	7
Бензин	30	44	37
Керосин3	--	--
Брайтсток (нефтепродукт) .	--	--	10
Синтетический каучук	--	8	6
Монохлорид серы (S2Cl2)	--	0,2 ,	0.2
(добавка св. 100%)			

В английском патенте 656.089 предлагается металлизированная смесь для огнеметов, в которой наряду с Mg-порошком содержатся Sb₂S₃, CuS или FeS₂, а также 5—10% безводного сульфата натрия.

Иногда к напалму добавляют щелочные металлы (например, натрий). Такая смесь, называемая супернапалмом, оаовоспла-меняется на щели, особенно в воде пли на снегу, затрудняя тем самым тушение пожаров и усиливая моральное воздействие.

5. Действие зажигательных смесей на основе нефтепродуктов и средства для их применения. Эффективность действия напалмовых смесей определяется количеством теплоты, переданной при горении поджигаемому материалу. Напалм легко воспламеняется, но медленно горит. Отдельные его сгустки могут гореть б—ЛО мин. Плотность напалмовых смесей составляет 0,8—0,9 г/см³.

Напалм Б обладает повышенной прилипаемостью к различным поверхностям, даже к влажным. Между обычными напалмами и металлизированными смесями по способам применения и по характеру воздействия на поджигаемые объекты особой разницы нет. При разрыве зажигательных бомб пирогели легко воспламеняются от головных и хвостовых взрывателей.

Для применения зажигательных смесей в армиях капиталистических стран используют огнеметы разных типов, огнеметные танки, а также авиационные боеприпасы и ручные гранаты. Разрабатываются специальные реактивные системы для применения зажигательных веществ. На рис. 15. 13 показан ранцевый огнемет, а в табл. 15. 5 приведены основные характеристики современных огнеметов.

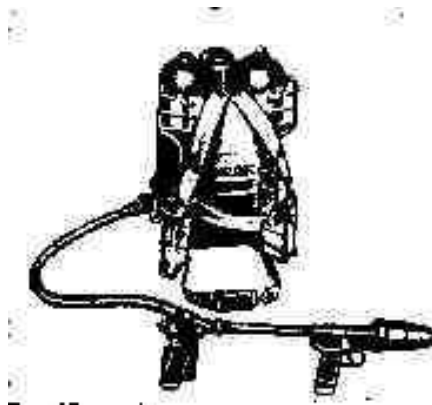


Рис. 15.13. Ранцевый



огнемёт

Рис. 15.14. Реактивный огнемётный гранатомет

Таблица 15.5 Характеристики американских огнемётов

	Дальность огнеметания, м		Продолжительность непре	Количество
Тип огнемёта	жидкой	вязкой	рывного огне-	огнесмеси,
	огнесмесью	огнесмесью	метаний, с	л
Ранцевый	До 20	До 55	3—7	16
Ранцевый	20—25	50	5-9	17—18
Самоходный	—	180	30—40	760
Танковый	—	230	55—60	1300—1400

На рис. 15.14 показан ручной реактивный гранатомет, которым стреляют с плеча на дистанцию до 700 м. При ударе снаряда о цель огнесмесь разбрасывается и самовоспламеняется. По сравнению с ранцевым огнемётом реактивный гранатомет обеспечивает большую точность и дальность действия, а также больший коэффициент использования зажигательной смеси, так как вся она доносится до цели.

Авиацией используются зажигательные бомбы и баки. Корпус бомбы — тонкостенный, из алюминия. Для обеспечения разбрасывания и воспламенения зажигательной смеси (напалм Б) бомбы снабжают воспламенительно-разрывными зарядами и поджигающим веществом, в качестве которого часто используют фосфор. При разрыве бомбы зажигательная смесь разбрасывается прилипает к предметам, в том числе и к вертикальным поверхностям, и создает интенсивную зону огня. При разрывах одиночных бомб создается сравнительно небольшой очаг пожара, а при применении кассет зажигательная смесь разбрасывается на площади в несколько сотен квадратных метров и горит в течение 10—15 мин.

В табл. 15.6 приведены основные характеристики современных напалмовых бомб.

Таблица 15.6 Характеристики напалмовых бомб [110]

Индекс	Масса, т	Длина, м	Диаметр, м	Количество фотосмеси, т	Наименование снаряжения
--------	----------	----------	------------	-------------------------	-------------------------

BLU-1/B	0,32— 0,40	3,30	0,47	0,28-0,36	Напалм
BLU-27B	0,40	3,30	0,47	0,36	Напалм Б ,
BLU-11B	0,23	2,79	0,47	0,20	Напалм
BLU-23B	0,22	3,02	0,40	-0,2	Напалм
BLU-32B	0,27	3,02 2,23	0,40	0 0,24	Напалм Б
BLU-10B	0,11		0,32	0,10	Напалм

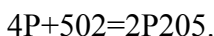
Напалмовые бомбы предназначают в основном для поражения незащищенной живой силы и техники, а также для поджигания сравнительно легко воспламеняемых объектов. Напалм крепко прилипает к телу и одежде, и в процессе горения быстро прожигает одежду.

При горении больших масс напалма быстро накаляется окружающий воздух. Образование окиси углерода в процессе горения приводит к тяжелым отравлениям.

§ 7. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Фосфор, его растворы и соединения с серой (сульфиды) применяют обычно для зажигания легковоспламеняющихся материалов.

Преимущество белого фосфора перед другими зажигательными веществами состоит в том, что он в мелкоизмельченном состоянии загорается на воздухе при обычной температуре:



При сгорании образуется желтовато-белое пламя и выделяется много белого дыма — P₂O₅.

Фосфорные мины и ручные гранаты оказались весьма эффективными. Взрыв таких мин, создавая большое количество дыма, действует на противника деморализующе. Мельчайшие брызги расплавленного горящего фосфора, прожигая одежду, наносят тяжчайшие поражения коже. К преимуществам белого фосфора следует отнести также способность к повторному самовоспламенению после его тушения.

Белый фосфор — это мягкое воскоподобное вещество. Плотность его 1,83, температура плавления 44° С, температура кипения 290° [18].

Основными недостатками белого фосфора как зажигательного вещества являются сравнительно низкая температура горения (не выше 1500° С), а также то, что зали&ска его в изделия во избежание его самовоспламенения должна производиться под водой.

Белый фосфор очень ядовит, летальная доза его 0,1 г.

Гораздо менее активный красный фосфор редко применяется в качестве зажигательного вещества. В некоторых случаях, однако, зажигательные изделия снаряжаются смесью красного и белого фосфора.

Растворы фосфора. Лучшим растворителем для белого фосфора является сероуглерод (100 г насыщенного раствора при 0° С содержит 81 г фосфора); белый фосфор хорошо растворим в бензоле, скипидаре и других органических растворителях.

При испарении CS₂ остающиеся на поверхности предмета мельчайшие частицы фосфора самовоспламеняются на воздухе.

Для замедления горения в раствор фосфора в сероуглероде добавляют иногда жидкие нефтепродукты.

Красный фосфор в сероуглероде не растворим.

Соединения фосфора. Известны сульфиды фосфора — P₄S₁₀, P₄S₇, P₄S₃.

Чаще других применяется в качестве зажигательного вещества сесквисульфид — P₄S₃. Он содержит 56 вес. % фосфора, имеет плотность 2,09 г/см³, плавится при 172° С, кипит при 408° С.

Сесквисульфид хорошо растворяется в CS₂ (27 г в 100 г CS₂ при 0°С), хуже — в бензине. Чистый P₄S₃ при комнатной температуре устойчив по отношению к воде, в кипящей воде он разлагается с выделением сероводорода.

При смешении при комнатной температуре белого фосфора с серой образуется жидкий оплав; содержание фосфора в эвтектике, затвердевающей при температуре —7° С, составляет примерно 75%. Сплав P[^]S₈ с фосфором дает эвтектику, затвердевающую при —40° С.

§ 8. ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

Свободный фтор крайне энергично реагирует с органическими веществами; при этом выделяется большое количество тепла и происходит воспламенение горючих материалов. Однако применение свободного фтора в качестве зажигательного вещества практически невозможно, так как фтор является трудносжижаемым газом (температура кипения при атмосферном давлении —187° С).

Многие галогенфториды, обладая достаточно большой химической активностью, являются либо жидкостями, либо сравнительно легко сжижаемыми газами.

В табл. 15.7 приведены физические свойства галогенфторидов.

Таблица 15.7 Свойства фторидов галогенов

Соединение	Содержание фтора, %	Температура кипения, °С	Плотность при 2,1, °С, г/см ³	Теплота образования (—u/2os). ккал		Примечание
				на 1 моль	на 1 г	
ClP ₃	61,6	11,7	1,81	37,9	0,41	Газ
ClF	34,9	—101		13,3	0,25	Газ
BrF ₅	54,3	40	2,46	124 (газ)	0,71	Жидкость
BrP ₃	41,6	125	2,80	75	0,55	Жидкость
BrF	19,2	20		18,4	0,19	Жидкость

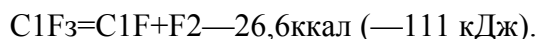
При	м е ч а н и е	1 ккал=4	186 кДж.			
-----	---------------	----------	----------	--	--	--

Наибольший интерес для пиротехников представляет трифторид хлора ClF_3 , так как он из всех галогенфторидов обладает максимальной реакционной способностью.

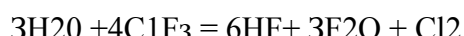
Температура плавления трехфтористого хлора — $76,3^\circ \text{C}$.

Критическая температура ClF_3 лежит в пределах $154\text{—}174^\circ \text{C}$; вычисленное критическое давление 57 кгс/см^2 .

Теплота распада:



Мягкая сталь стойка по отношению к ClF_3 (до 250°C); еще более стойкие медь (до 400°C) и никель (до 750°C); ClF_3 бурно реагирует с водой с образованием пламени:



Органические вещества, как правило, реагируют с ClF_3 с воспламенением. Получается ClF_3 при непосредственном взаимодействии хлора и фтора.

В Германии во время второй мировой войны было организовано опытно-промышленное производство ClF_3 для применения его в качестве зажигательного вещества.

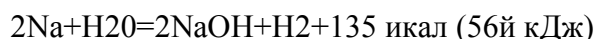
За последние годы ClF_3 широко рекламируется в США и как фторирующий агент, и как окислитель в реактивных двигателях. Работа с ClF_3 вследствие его большой реакционной способности связана с большими трудностями и весьма опасна для экспериментатора; все время надо помнить как о токсичности ClF_3 и продуктов его распада, так и о возможности взрыва его при контакте со многими веществами.

В 1963 г. был впервые получен пентафторид хлора ClF_5 . Это — жидкость, затвердевающая при -93°C , температура кипения $+129^\circ$; ее, наряду с такими веществами как NF_2O , Cl_2O , NF_2OONF_2 , называют суперокислителем.

§ 9. ПРОЧИЕ ЗАЖИГАТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И СМЕСИ

Из простых веществ, кроме магния и фосфора, нашли применение в зажигательных средствах щелочные металлы — калий и особенно натрий.

Преимущество металлического натрия перед другими зажигательными веществами заключается в том, что он бурно реагирует с водой:



При известных условиях водород может образовать с воздухом гремучую смесь, при взрыве которой частицы горящего щелочного металла разбрасываются во все стороны и увеличивают число очагов пожара.

Недостатками щелочных металлов как зажигательных веществ являются:

- 1) малая плотность (натрия — 0,97; калия — 0,86) и
- 2) значительная инертность по отношению к сухому воздуху.

Щелочные металлы в сухом воздухе зажигаются с трудом и, даже загоревшись, легко потухают; температура горения щелочных металлов на воздухе невысока (не более 1000°C).

Щелочные металлы в зажигательных изделиях применяются исключительно в комбинации с другими веществами или составами: фосфором, жидкими нефтепродуктами, отвержденным горючим или термитом.

Технология снаряжения изделий металлическим натрием (или калием) несколько осложняется тем, что эти металлы во избежание их окисления во влажном воздухе хранят под слоем керосина.

Натрий плавится при 980 °С, кипит при 877° С; калий плавится при 63° С, кипит при 762° С. Эвтектический сплав Na—К содержит 23% натрия. Это—жидкость, затвердевающая при 12,5° С.

В литературе описано много различных самовоспламеняющихся на воздухе веществ, которые при желании могут быть использованы в зажигательных средствах.

К ним, кроме белого фосфора, должны быть отнесены силаны, образующиеся при взаимодействии силицидов металлов (например Mg_2Si) с соляной кислотой.

Аналогично этому бороводороды (бораны) получают при взаимодействии боридов металлов (например, Mg_3B_2) с разбавленными кислотами.

К числу самовоспламеняющихся веществ относят также алкилы многих металлов, например, диметилцинк, алкильные дериваты магния, алюминия и др. Еще более активными являются алкилы 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 окисление оксидной пленки. Большинство металлов (кроме благородных) может быть тем или иным приемом получено в пирофорном состоянии.

§ 10. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЗАЖИГАТЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ

Передача тепла зажигаемому предмету осуществляется при горении состава как при помощи твердых или жидких раскаленных шлаков, так и непосредственным воздействием пламени. Суммарное количество тепла, переходящее от горящего состава к зажигаемому предмету, будет зависеть:

- 1) от средней разности между температурой шлаков и пламени зажигательного состава и температурой зажигаемого предмета ΔT п;
- 2) от поверхности соприкосновения шлаков и пламени с зажигаемым предметом F ;
- 3) от времени их соприкосновения t ;
- 4) от коэффициента теплопередачи от продуктов горения состава к зажигаемому материалу K .

В некоторых случаях полезно выделить отдельно количество тепла Q' , передающееся при помощи твердых или жидких шлаков, и количество тепла Q'' , передающееся от пламени:

$$Q = Q' + Q'' \text{ и } Q = \Delta T \cdot F \cdot K + Q''.$$

Обычно для составов, дающих при сгорании значительное количество шлаков, $Q' > Q''$, т. е. 'большая доля тепла передается зажигаемому предмету шлаками, а не пламенем. Происходит это потому, что $K' \gg K''$ и $t' > t''$.

Ввиду того, что коэффициент K для случая теплопередачи от продуктов горения зажигательных составов к дереву и другим зажигаемым материалам неизвестен, проведение тепловых расчетов на основании приведенных формул пока не представляется возможным.

Для оценки качества зажигательных составов и средств большое значение имеет также «тепловой напор», т. е. количество тепла, передающееся от состава к поджигаемому материалу в единицу времени. Очевидно, «тепловой напор» при горении термита будет значительно больше, чем, например, при горении отвержденного горючего.

Эффективность зажигательных составов может оцениваться по количеству тепла, отдаваемого 1 г состава при горении плоской поверхности какого-либо материала. При проведении эксперимента желательно, чтобы теплопроводность выбранного материала была близка к теплопроводности поджигаемых материалов (например, дерева).

Величина граммовой теплоотдачи состава будет, конечно, зависеть от условий испытания (от материала поверхности, навески состава, его расположения и др.); поэтому сравнивать можно только результаты, полученные при одних и тех же условиях.

Данные о теплоотдаче ряда спрессованных зажигательных составов и горючих веществ при сжигании их в открытой стальной чашке, помещенной в калориметр, приведены в табл. 15.8;

Таблица 15.8

Состав или вещество	Теплоотдача в стальной чашке	Теплота горения состава	Коэффициент полезного использования тепла	Состав или вещество	Теплоотдача в стальной чашечке	Теплота горения состава	Коэффициент полезного использования тепла
$\text{KNO}_3 + \text{Mg}$	0,17	1,8	10	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	0,63	0,9	75
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$	0,49	1,6	31	$\text{MgO}_2 + \text{Al}$	0,47	1,1	42
$\text{KC104} + \text{Mg}$	0,42	2,4	17	Магний	1,90	6,1	30
$\text{BaO}_2 + \text{Mg}$	0,33	0,5	63	Керосин	1,50	10,0	15
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$	0,62	1,1	60				
Примечание. Компоненты составов взяты в стехиометрических соотношениях; 1 ккал=4,186 кДж							

Параллельно с этими опытами проводились испытания по сжиганию зажигательных веществ и составов на плоском деревянном предмете, помещенном в калориметрический сосуд. Эти данные являются только ориентировочными вследствие не которого выгорания дерева, но все же они дают известные представления о количестве тепла, передающегося от зажигательных веществ в реальных условиях (табл. 15.9).

Из табл. 15.8 и 15.9 видно, что наиболее эффективными зажигательными веществами» судя по граммовой теплоотдаче, являются магний (или сплав «электрон»), нефтепродукты и затем железо-алюминиевый термит.

Для термитных составов иногда проводят испытания на проплавление железных листов и на приплавление шлаков к металлическим изделиям.

Таблица 15.9

Зажигательное вещество или состав	Теплоотдача на дереве	Коэффициент полезного использования тепла
Железо-алюминиевый термит	0,15	17
Керосин	0,40	4
Магний	0,50	8

ГЛАВА XVI

СОСТАВЫ МАСКИРУЮЩИХ ДЫМОВ

Дымовые маскирующие средства используются для маскировки расположения своих войск, а также для задымления (ослепления) войск противника с целью затруднения его боевых действий.

Дымовые завесы ставятся на суше, на воде и в воздухе. В настоящее время дымовыми средствами снабжены все рода войск.

В число их входят: дымовые шашки и гранаты, дымовые снаряды и мины, дымовые авиабомбы, а также специальные приборы, снабженные резервуарами с жидкими дымообразующими веществами.

Образующаяся при действии указанных средств дымовая завеса должна обладать хорошей кроющей способностью, быть достаточно устойчивой на воздухе, а также быть недовитой в том случае, если дымовая завеса создается в расположении своих войск.

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АЭРОЗОЛЯХ

Коллоидные системы состоят из дисперсионной среды и раздробленного в ней вещества — дисперсной фазы; если дисперсионной средой является воздух, коллоидная система называется *аэрозолем*.

Если дисперсная фаза в воздухе представляет собой мельчайшие капли жидкости, то такая система называется *туманом*, если же она состоит из частиц твердого вещества — *дымом*. Размеры частиц дымов и туманов варьируют в пределах от 10 до 0,001 мкм (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ см). Радиус частиц аэрозолей, применяемых для маскирующего дымообразования, колеблется в более узких пределах — от 0,8 до 0,2 мкм.

В военной технике дымы и туманы находят применение для создания нейтральных маскирующих завес; цветные дымы употребляются для целей сигнализации.

Весовая концентрация с маскирующих дымов выражается обычно в десятых долях мг/л, что соответствует содержанию в 1 л воздуха нескольких миллиардов дымовых частиц.

Частицы дыма или тумана непрерывно движутся в воздухе. Это движение обуславливается силой тяжести, которая заставляет частицы падать вниз. Одновременно частицы дыма (или тумана) находятся в постоянном беспорядочном движении, которое называется *броуновским* и является следствием ударов, получаемых частицами аэрозоля от молекул газовой среды. Наиболее энергичное броуновское движение имеют самые мелкие частицы дыма или тумана.

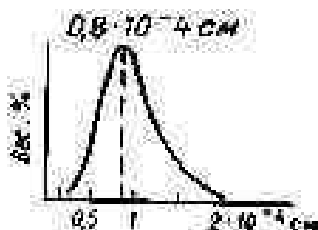


Рис. 16.1. Распределение по размерам частиц дыма хлористого аммония

Частицы дыма также движутся вместе со средой, т. е. вместе с токами воздуха. Небольшие дымовые облака, размер частиц дыма в которых не превышает 1 мкм, рассеиваются обыкновенно от атмосферных токов воздуха, не успев осесть под действием силы тяжести или рассеяться под влиянием ударов молекул газовой среды.

При исследовании свойств дыма (степени дисперсности, оптических, электрических и пр.) часто пользуются для защиты от рассеивающего действия токов воздуха камерой со стеклянными стенками (иногда для лучшей термоизоляции стенки камеры делают двойными).

Для установления размера частиц дыма оседающие частицы аэрозоля улавливают на стеклянные пластинки, а затем просматривают визуально через микроскоп или фотографируют.

Для определения концентрации частиц в воздухе используют поточный ультрамикротофотометр Дерягина и Власенко.

В большинстве случаев дымы и туманы являются полидисперсными системами, т. е. содержат частицы различных размеров (рис. 16.1). Следует также знать электрические свойства дымов и туманов, так как от них зависит продолжительность существования дыма или тумана.

В аэрозолях, начиная с момента их образования, наблюдается явление коагуляции. *Коагуляцией* аэрозоля называется укрупнение (слипание) его частиц. Образование очень крупных частиц приводит к быстрому выпадению их из газовой среды. Скорость коагуляции аэрозолей прямо пропорциональна квадрату их частичной концентрации.

Способность дымов к коагуляции уменьшается при наличии на частицах одноименного электрического заряда или пленки адсорбированного газа.

Оптические свойства аэрозолей. Присутствие в воздухе дыма или тумана понижает его светопрозрачность;

значительная часть света поглощается или рассеивается частицами дыма или тумана — это явление называется эффектом Тиндаля. Интенсивность рассеянного света I_s определяется на приборе, называемом тиндальметром.

В дымах, размеры частиц которых больше длины волны света, I_s увеличивается с уменьшением радиуса r частиц:

$$I_s = K (c/r)$$

где K — коэффициент пропорциональности; c — весовая концентрация аэрозоля в мг/л.

В том же случае, когда размер частиц значительно меньше длины волны света, I_s быстро возрастает с увеличением размера частиц

$$I_s = Kcr^3$$

Наибольшее светорассеяние, а следовательно, и наилучшую маскирующую способность имеют аэрозоли с размерами частиц, близкими к длинам волн видимого света, т. е. от 1 до 0,1 мкм.

Менее всего дымами и туманами рассеиваются длинноволновые, красные и особенно инфракрасные лучи. Поглощение света аэрозолем может быть охарактеризовано формулой Ламберта — Буге — Бэра:

$$I = I_0 e^{-k \cdot c \cdot l}$$

где I_0 и I — интенсивность света, входящего в поглощающий слой и выходящего из него; l — толщина этого слоя; e — основание натуральных логарифмов.

Для маскирующих дымов большое значение имеет понятие «кроющая способность» дыма, которая тем больше, чем меньше (при прочих равных условиях) отношение I/I_0 .

На практике кроющую способность, или оптическую плотность дыма D , часто определяют по формуле

$$D = 1/I$$

где L — толщина слоя дыма, который делает невидимым свет эталонной лампы.

- Так, например, при испытаниях в дымовой камере, имеющей ширину и высоту 1,8 м, а длину 2,4 м, использовалась лампа в 25 Вт.

Для характеристики эффективности дымообразующих веществ иногда пользуются так называемой величиной полного затемнения $TOP=V \cdot \tau$, где V — объем дыма или тумана, получаемого из единицы веса дымообразователя. Величина TOP (total obscuring power) обозначает площадь завесы в м², создаваемой в 1 кг дымообразователя и дающей полное затемнение.

Значения величины полного затемнения для некоторых дымообразующих веществ и горючих смесей, приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Дымообразующее вещество или смесь	Величина полного затемнения (TOP), м ² /кг	Дымообразующее вещество или смесь	Величина полного затемнения (TOP), м ² /кг
Фосфор белый	920	SnCl ₄	372
TiCl ₄ +NH ₃		SiCl ₄	390
FS (55%SO ₂ HCl + 45% SO ₃)	606	SO ₂ HCl	280
Американская смесь HC на основе гексахлорэтана	510	Смесь Бергера (на основе CCl ₄)	250
	420	Неочищенные масла ..	40

§ 2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ.

Дымы и туманы получают методом диспергирования или методом конденсации. Первый метод сводится к измельчению вещества путем его размалывания, разбрызгивания или распыления при помощи взрыва. Затрата энергии, необходимая для получения аэрозолей этим методом, сводится к совершению известной механической работы.

Почти всегда методом диспергирования получают аэрозоли с более крупными частицами, чем методом конденсации. Вследствие этого на практике для получения аэрозолей чаще пользуются методом конденсации. Процесс конденсации идет самопроизвольно и только в начале требует затраты энергии для получения пересыщенного пара. При конденсации пара отдельные молекулы вещества слипаются между собой, образуя большие агрегаты — коллоидные частицы. Пересыщенный пар может быть получен:

— охлаждением горячего пара;

— получением из газообразных продуктов твердого или жидкого вещества, пересыщающего своим паром пространство.

Создание маскирующих дымовых завес осуществляется обычно следующими способами:

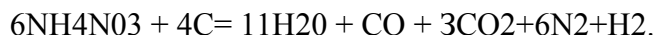
— испарением масел;

— диспергированием в воздухе летучих жидкостей (например, $TiCl_4$), которые образуют дым, реагируя с влагой воздуха;

— сжиганием на воздухе фосфора (или фосфорных смесей);

— сжиганием пиросоставов, которые содержат в себе или образуют в процессе горения различные дымообразующие вещества.

1. Испарение масел, с последующей конденсацией его паров с образованием мельчайших капель тумана, осуществляется или впрыскиванием масел в выхлопную трубу двигателей или с использованием специальных термических смесей, содержащих аммиачную селитру и уголь. Одна из таких сравнительно быстрогорящих смесей содержит 86% NH_4NO_3 , 11% угля, 3% льняного масла. Ее калорийность $\sim 0,7$ ккал/кг (2,9 кДж/г), $V_{ув}$ л/г (при нормальных условиях), приближенное уравнение реакции горения:



Замедление горения таких смесей осуществляется введением в них до 8% NH_4Cl .

2. В качестве дымообразующих жидкостей используют хлориды титана, олова и кремния, а также хлорсульфоновую кислоту; свойства этих веществ приведены в табл. 16.2.

Таблица 16.2

		Температура, °C		
Дымообразующее вещество	Плотность, г/см ³	плавления	кипения	Конечные продукты взаимодействия с $Biaroft$ воздуха
$SnCl_4$	2,2	—33	+114	$Sn(OH)_4$, HCl
$TiCl_4$	1,8	—23	+136	$Ti(OH)_4$, HCl
$SiCl_4$	1,5	—69	+59	$Si(OH)_4$, HCl
SO_3-HCl	1,8	-80	+158	H_2SO_4 HCl

Наилучшими дымообразующими свойствами из указанных в таблице хлоридов обладает $TiCl_4$. Гидролиз его на воздухе протекает по стадиям:



Одновременно образуется все в увеличивающемся количестве хлористый водород. При контакте последнего с аммиаком образуется дым NH_4Cl и дымообразующие свойства системы улучшаются (см. табл. 16.1). $SiCl_4$ значительно менее реактивен, чем $TiCl_4$.

3. Ф о с ф о р н ы е дымы могут быть получены:

а) горением на воздухе белого или красного фосфора;

б) при горении смесей, содержащих избыток красного фосфора и немного окислителя;

в) горением на воздухе фосфинов, получаемых при взаимодействии фосфидов (например, Ca_3P_2) с водой. Этот вариант используется в морских дымовых сигналах.

Может быть также осуществлено горение смесей красного фосфора с различными органическими горючими.

По варианту «б» может быть осуществлена реакция:



Избыток фосфора испаряется, и пары фосфора, а также P_4S_3 , сгорают на воздухе, образуя P_2O_5 и SO_2 .

Высокая эффективность фосфорных дымов определяется тем, что при реакции с влагой воздуха P_2O_5 образует фосфорные кислоты (HPO_3 и H_3PO_4), которые, в свою очередь, притягивают к себе влагу из воздуха. Найдено, что из одной весовой части фосфора при 75%-ной влажности воздуха образуется семь весовых частей аэрозоля (тумана).

§ 3. СОСТАВЫ МАСКИРУЮЩИХ ДЫМОВ И ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ ТРЕБОВАНИЯ

К этим составам предъявляются следующие требования:

- 1) полученный при горении пироставов дым должен иметь высокую кроющую способность и быть достаточно устойчивым в воздухе;
- 2) при сгорании в дымовых шашках составы не должны давать пламени;
- 3) образующийся шлак должен быть рыхлым (пористым, чтобы он не препятствовал прохождению через него дыма).

Продукты горения составов, предназначенных для создания дымовой завесы в расположение своих войск, не должны оказывать вредного действия на здоровье бойцов.

Существует два различных типа составов маскирующих дымов. Одни содержат дымообразующие вещества в готовом виде, в других дымообразующие вещества получают при горении.

Составы первого типа содержат три основных компонента: окислитель, горючее и дымообразующее вещество.

В качестве дымообразователей применяют легковозгоняющиеся вещества: хлористый аммоний и ароматические углеводороды — нафталин, антрацен и др.

Процесс образования дыма сводится к возгонке этих веществ и переходу их после охлаждения на воздухе в твердое состояние.

Хлористый аммоний хорошо растворим в воде, имеет плотность 1,52 г/см³. Возгонка его заметна уже при 250°, а при 339° С давление его пара $p = 10,8 \cdot 10^4$ Н/м². Температура плавления NH_4Cl в замкнутом пространстве равна 520°.

Наряду с возгонкой происходит его диссоциация на аммиак и хлористый водород: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$.

Реакция обратима и при охлаждении смещается влево.

Степень диссоциации NH_4Cl в интервале 200—400° С составляет от 57 до 79%.

Большую летучесть при сравнительно невысокой температуре (ниже 1000° С) имеют хлориды многих металлов (цинка, железа, алюминия), но они содержат кристаллизационную воду и настолько гигроскопичны, что обезвоживание их представляет значительные трудности.

Из органических веществ в качестве дымообразователей могут быть использованы углеводороды как жирного, так и ароматического ряда; наибольшее применение нашли нафталин и антрацен.

Углеродная содержание, %	Реконструкция H ₂ O, % 20° C
24.9	
59.7	
75.5	
88.1	
94	
180	

1000

Фенантрен $C_{14}H_{10}$ — изомер антрацена — имеет температуру плавления $99^{\circ}C$ и кипения $240^{\circ}C$; оба вещества легко возгораются около $200^{\circ}C$.

Часто в качестве дымообразователя употребляют технический антрацен: это зеленовато-желтая масса, содержащая антрацен (до 25%), фенантрен, карбазол (C₁₂H₉N) и другие углеводороды. Температура вспышки технического антрацена 150—1,62° С.

В качестве горючего в составах маскирующих дымов иногда применяют древесный уголь. Нафталин и антрацен часто выполняют в составах функции не только дымообразователя, но и горючего, частично возгораясь, а частично сгорая. В качестве окислителя обычно применяют хлорат калия.

Типичные дымовые составы, подобные смеси Ершова, содержат в %:

хлорат калия . . 20—30

-хлористый аммоний 50

Большое содержание в таких составах малоактивного вещества — хлористого аммония — обеспечивает сравнительно малую чувствительность их к механическим воздействиям.

Кислородный баланс описанных выше дымовых смесей резко отрицателен, а газовая фаза, образующаяся при горении, содержит значительное количество СО и легко воспламеняющихся паров нафталина или антрацена. Такие составы помещают в оболочку, снабженную выходными или выхлопными отверстиями, которая предохраняет состав от проникновения в него кислорода воздуха (рис. 16.2).

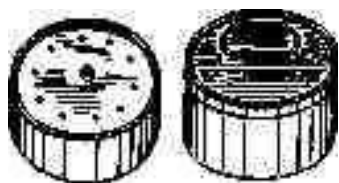


Рис. 16.2. Открытая и закрытая дымовые шашки [95]

Несмотря на принимаемые меры предосторожности дымовые составы дают иногда вспышки при сгорании. Равномерность горения при этом нарушается, у отверстий шашки появляется пламя, количество дыма резко уменьшается и он приобретает сероватый оттенок.

Поэтому в дымовые составы часто добавляют специальные вещества — пламегасители. Наилучшими пламегасителями являются карбонаты: сода, мел, карбонат магния, выделяющие при своем разложении углекислый газ, который в некоторой степени разбавляет способные к горению на воздухе газообразные продукты реакции. Содержание пламегасителей в дымовом составе может достигать в отдельных случаях до 10—15%. Известна также дымовая смесь, содержащая в себе два дымообразователя: Р красн — 10%, NH_4Cl — 60%, KNO_3 — 30%. К дыму NH_4Cl здесь добавляется дым пятиоксида фосфора. Связывание последней с K_2O с образованием нелетучего KPO_3 может быть проверено только экспериментально.

Составы второго типа — металлохлоридные дымовые смеси. Дымообразующие вещества в таких составах получаются в результате реакции горения, например:

Образующийся здесь дым окрашен в серый цвет, так как он, кроме белого дыма ZnCl_2 , содержит частицы сажи. Безводный хлористый цинк — это белые очень гигроскопичные кристаллы; плотность его 2,9 г/см³, температура плавления 366° С, температура кипения 732°С.

Во влажном воздухе хлористый цинк частично гидролизует. Свойства C_2Cl_6 описаны в работе [20]. Кроме основных компонентов: хлорорганического соединения и порошка металла, металлохлоридные смеси содержат вещества, играющие вспомогательную роль.

Часто в металлохлоридные смеси вводят дополнительный окислитель — NaClO_3 , KClO_3 или KCIO_4 и дополнительный дымообразователь — хлористый аммоний.

При наличии в смеси хлората (или перхлората) дым получается белее, так как сажа сгорает, образуя СО (или CO_2). Во время второй мировой войны в США использовался дымовой состав, содержащий $\text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Zn} + \text{KCIO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$, в Англии: C_2Cl_6 —45,5%; ZnO —47,5%; Al —7%, в Германии: C_2Cl_6 —53%, Zn —44%, MgO —3%. Недостатком гексахлорэтана является его значительная летучесть, большая, чем у нафталина. В этом

отношении гораздо лучшие свойства имеют гексахлорбензол C_6Cl_6 или дехлоран $C_{10}Cl_{12}$ (перхлоропентациклодекан).

I Металлохлоридные смеси с C_2Cl_6 в США называют смесями HC.

Модернизированные американские смеси HC содержат (в %):

I. C_6Cl_6 — 34,4; Zn (пыль) —6,2; ZnO —27,6; NH_4Cl —24,0;

органическое связующее (ламинак)—7,8. II. $C_{10}Cl_{12}$ —33,9;

ZnO — 37,4; NH_4Cl — 20,5, и органическое связующее (ламинак) —8,2.

Некоторые свойства твердых хлорорганических соединений приведены в табл. 16.3.

Таблица 16.3

				Температура, °C	
	% хлора	Молекулярный			
Соединения и формула	ч соедине	лярный	Плотность		
	нии	вес		плавления	кипения
Гексахлорэтан C_2Cl_6	90	237	2,1	Сублимирует	
				при -180—206° C	
Гексахлорбензол C_6Cl_6	75	285	1,6	227	323
Октохлорнафталин	70	404	—	203	—
$C_{10}Cl_{18}$					
Дехлоран $C_{10}Cl_{12}$	80	545	-1,8	—	—

Кроме цинковой пыли, в металлохлоридных смесях могут быть использованы порошки алюминия и железа, а также силицид кальция. Горение таких смесей протекает с образованием Хлоридов $AlCl_3$ или $FeCl_3$. Ниже приводятся рецепты двойных смесей с C_2Cl_6 , полученные расчетным путем при условии полного окисления металла (в %):

C_2Cl_6 81

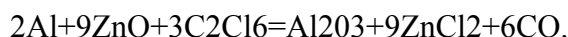
Al 19

C_2Cl_6 68

Fe 32

Хлористый алюминий $AlCl_3$, образующийся при горении двойных смесей, содержащих C_2Cl_6 и Al,—(белое, легко возгоняющееся, чрезвычайно гигроскопичное вещество.

Смеси с Al горят интенсивно; для замедления горения в них добавляют дополнительные дымообразователи — ZnO , NH_4Cl и др. При горении смеси, содержащей алюминий, протекает реакция



Дым, образующийся при горении такой смеси, содержит немного сажи и имеет сероватый оттенок.

Смесь гексахлорэтана с порошком железа горит медленно и мало активно, выделяя при горении бурый дым хлорного железа. Безводное хлорное железо FeCl_3 возгоняется уже при 250°C , кипит с частичным разложением при 316°C . На воздухе оно жадно поглощает влагу, образуя кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Американские дымовые составы содержат Mg , ZnO , C_2Cl_6 и NH_4ClO_4 .

Таблица 16.4

Испытание в бомбе Трауцля (вес смеси 20 г;
в канал бомбы вставлен свинцовый стержень)

Состав смеси, %	Расширение канала бомбы, см ³	Состав смеси, %	Расширение канала бомбы, см'
CCl_4 —76, Mg —24	215	C_2Cl_6 —81,5, Al —18,5	64
CCl_4 —81, Al —19	156		

При наличии взрывного начального импульса (капсюль-детонатор № 8) и прочной оболочки в двойных смесях CCl_4 или C_2Cl_6 с магнием или алюминием может возникнуть взрыв, но сила его (см. табл. 16.4) невелика.

ГЛАВА XVII

СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Эти составы используются в военном деле для сигнализации в дневных условиях; они применяются также для пристрелки и целей Казани я при бомбометании и артиллерийской стрельбе. На транспорте они используются для подачи сигналов бедствия (аварийные сигналы) в наземных условиях и, особенно, на море.

§ 1. ЦВЕТНЫЕ ОБЛАКА И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Для сигнализации употребляются главным образом дымовые облака четырех цветов: красного, желтого, зеленого и синего (фиолетового).

Имеются указания о возможности применения для сигнализации и черного дыма, причем он дается или в качестве пятого сигнала или им заменяется один из указанных цветов (синий или зеленый). Хуже других, особенно на больших дистанциях, различаются между собой синий и зеленый дымы.

Основной недостаток дымовой сигнализации — зависимость четкости наблюдения дыма и надежности определения его цвета от метеорологических условий.

Качество наблюдения дымовых сигналов зависит от формы и размеров облака; яркости и цвета фона, на котором проектируется облако; высоты солнца над горизонтом и положения наблюдателя по отношению к солнцу и дымовому облаку; скорости ветра; состояния атмосферы (туман, дождь, снегопад).

Наилучшую видимость и различимость цвета дымовые облака имеют в ясную погоду при скорости ветра не более 2—3 м/с. При сильном ветре облако очень быстро рассеивается. Хуже всего цвет облака воспринимается в том случае, когда оно находится на прямой линии между солнцем и глазом наблюдателя (рис. 17.1); в таких условиях многие цветные облака кажутся почти белыми. Наоборот, когда солнце находится за спиной наблюдателя, цветное облако приобретает темную окраску.

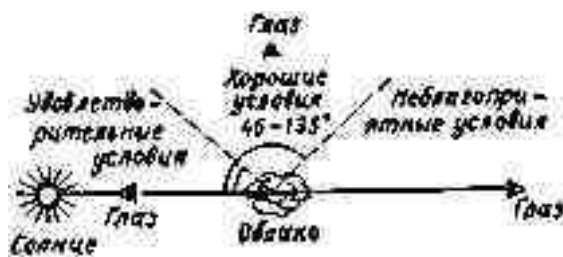


Рис. 17.1. Зоны различных условий наблюдения цветных сигнальных дымов

Наиболее благоприятные условия для наблюдения имеются тогда, когда угол, образованный солнцем, дымовым облаком и глазом наблюдателя, составляет 45—135°.

Параютные сигнальные изделия дают обычно цветную дымовую ленту. Лента эта быстро рассеивается токами воздуха, но через атмосферу из дымовой шашки поступают все новые и новые порции дыма.

В изделиях, не имеющих парашюта, дымообразование осуществляется почти мгновенно; в воздухе образуется компактное облако, четкое наблюдение которого в зависимости от количества дымового состава и метеорологических условий возможно от нескольких десятков секунд до нескольких минут.

Получение сигнальных дымов методом диспергирования осуществлялось распылением тонкоизмельченных минеральных красок при помощи взрывчатых веществ или пороха. В качестве красок употреблялись сурик, киноварь, синий ультрамарин.

Однако для получения удовлетворительного качества цветного облака расходовались слишком большие количества красящих веществ (1—2 кг). Цветной дым, полученный таким способом, весьма скоро рассеивался, так как частицы его размером 100—10 мкм быстро оседали.

Получение цветных дымов конденсационным методом при помощи химических реакций между неорганическими веществами также не дало удовлетворительных результатов.

Неплохие результаты были получены только для составов черного дыма; в этом случае использовались металлохлоридные смеси. Приведем рецепт одного из составов (в %):

гексахлорэтан (C_2Cl_6) 60

магний 19

нафталин (или антрацен) 21

Эта смесь горит со скоростью ~4 мм/с и дает густой черный дым; смесь чувствительна к удару. Недостатки ее — быстрое улетучивание гексахлорэтана C_2Cl_6 и нафталина ($C_{10}H_8$), а также низкая температура плавления смеси ($C_2Cl_6 + C_{10}H_8$), не превышающая 50—55° С. Поэтому оказалось целесообразным заменить нафталин антраценом.

Горение таких смесей должно протекать при свободном доступе воздуха, иначе нафталин или антрацен будут не сгорать, а возгоняться, и дым получится не черный, а серый.

Состав черного дыма, не содержащий C₂C₁₆ (в %):

хлорат калия . . 52% антрацен (технический) 48%

Особенностью этой смеси по сравнению с составами белых дымов является отсутствие в нем NH₄Cl и большое содержание хлората калия; в этом случае температура горения смеси значительно выше и происходит уже не возгонка антрацена, а неполное его сгорание с выделением большого количества сажи.

Наилучшие по качеству сигнальные дымы всех цветов были получены при возгонке органических красителей.

В составах, содержащих окислитель, горючее и органический краситель, последний при горении смеси переходит в парообразное состояние и выталкивается газообразными продуктами реакции в атмосферу, где происходит конденсация его паров с образованием цветного дыма. Состав синего дыма такого типа состоит из следующих компонентов (в %):

хлорат калия . . 35 молочный сахар . 25 синтетический индиго 40

§ 2. КРАСИТЕЛИ

К органическим красителям предъявляются следующие требования:

- 1) они должны быстро возгоняться при 400—500° С;
- 2) возгонка их должна сопровождаться минимальным разложением красителя;
- 3) образовавшийся при конденсации их паров дым должен иметь специфичную окраску (красную, желтую) и быть достаточно устойчивым в воздухе.

Быстрота возгонки красителя зависит от упругости его паров при высоких температурах, а также от теплоемкости и от скрытой теплоты возгонки красителей; краситель будет возгоняться тем быстрее, чем меньше тепла надо расходовать на его нагрев и сублимацию.

Быстрая возгонка необходима потому, что органические красители при длительном воздействии на них высокой температуры разлагаются. Качественное испытание красителя на термическую стойкость и способность к образованию окрашенных паров состоит в том, что 0,1—0,2 г на кончике ножа вносят в нагретый до 400—600° С фарфоровый тигелек. Если краситель образует окрашенные пары, значит, он является относительно термически стойким и следует провести испытания его в дымовых составах.

Наиболее термически стойкими являются красители, имеющие более простую химическую структуру. Вероятно, не следует применять красители с молекулярным весом, большим, чем 400—450. Выяснено, что некоторые химические группировки в красителях препятствуют их переходу в парообразное состояние; к таким группировкам следует отнести:

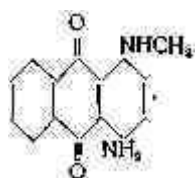
1. Сульфогруппу R=SO₃H или R=SO₃Me (Me — металл).
2. Группу R=O=Me.
3. Бензидиновую группировку, если она содержится в азокрасителях.

Нежелательно наличие в молекуле красителя нескольких нитро- или нитрозогрупп, а также группы четырехзамещенного аммония (R₄N)⁺ (119). Наоборот, желательно

присутствие групп amino- (или $-N(C_2H_5)_2$), гидрокси-, алкокси-, хлоро- и бромовых производных.

Для получения цветных дымов используют азокрасители, ди-фенил- и трифенилметановые, тиазиновые, а также, судя по зарубежным соотношениям, аминоантрахиноновые и хинолиновые красители. Часто в составах цветных дымов применяют красители:

1. Аурамин—дым желтого цвета, используется с добавкой коричневого красителя хризоидина;
2. Жирооранж (бензолазобетанафтол) $C_{16}H_{12}N_2O$. Молекулярный вес 248, не растворим в воде, дым оранжевого цвета.
3. Родамин Б. $C_{27}H_{31}N_2O_3Cl$. Молекулярный вес 467, хорошо растворим в воде, малиново-красный дым.
4. Судан красный (2-анизидиназобетанафтол) $C_{17}H_{14}N_2O_2$. Молекулярный вес 278, температура плавления 180° , не растворим в воде, красный дым.
5. Метиленовая голубая и индиго, дым синего цвета. За рубежом для получения цветных дымов используют аминоантрахиноновые красители, например, 1-метиламиноантрахинон, молекулярный вес 252 (коммерческое наименование Duranol Red B) дающий при возгонке хороший дым красного цвета.



Для получения зеленого дыма, по данным [119], используется смесь красителей аурамина и 1,4-дипаратолуидиноантрахинона или смесь хинизарина зеленого (молекулярный вес 418, растворим в воде с сине-зеленым окрашиванием) с хинолином желтым (молекулярный вес 273, температура плавления 240° , не растворим в воде) в соотношении 65/35.

Следует заметить, что в литературе [118] имеются указания о токсичности и о возможной или действительной канцерогенности красителей: метиламиноантрахинона и аурамина, а также жиро-оранжа и Судана красного.

§ 3. СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ДЫМОВ

Возгонка красителей осуществляется за счет так называемой термической смеси, состоящей из окислителя и горючего.

Термическая смесь должна выделять тепло в количестве, необходимом для перехода красителя в парообразное состояние, но не должна развивать при горении высокой температуры, чтобы не вызвать его разложения.

Термическая смесь должна также выделять при горении значительное количество газообразных продуктов, которые способствовали бы быстрому удалению паров красителя из сферы реакции горения. Наиболее пригодными из горючих в этом случае являются органические вещества.

Чаще всего в качестве горючих в составах сигнальных дымов употребляют углеводы; они образуют при своем сгорании большое количество газообразных продуктов и выделяют не слишком большое количество тепла (табл. 17.1).

Таблица 17.1 Теплота и объем газообразных продуктов горения двойных смесей

			Удельный
	Содержание,	Теплота горения, ккал/г	объем газов
Реакция горения	горючего	(кДж/г)	образных продуктов
	в смеси, %		см ³ /г
$8\text{KC}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 8\text{KC}_1 + 12\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	26,9	1,06 (4,34)	401
$4\text{KC}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} = 4\text{KC}_1 + 12\text{CO} + 12\text{H}_2\text{O}$	42,3	0,63 (2,64)	632

Из таблицы видно, что наилучшие показатели имеет смесь, в которой сгорание углевода осуществляется только до окиси углерода. Опыт показывает, что при применении этой термической смеси получается дым наилучшего качества.

Из углеводов применяют обычно сахар, а также крахмал и древесные опилки.

Эти вещества являются продуктами пищевой промышленности, возможна их замена другими горючими, например, дициандиамидом или тиомочевинной.

В качестве окислителя в составах цветных дымов употребляют почти исключительно хлорат калия; в зарубежной литературе приводятся также рецепты составов с окислителем — $\text{KC}_{10}\text{H}_{14}$. Бехер [107] указывает, что термическая смесь хлората калия с углеводами может быть при желании заменена нитроцеллюлозой. Содержание красителя в составах колеблется от 40 до 60% в зависимости от химической природы красителя и требуемой скорости сгорания состава.

Иногда в составы вводятся вещества, препятствующие воспламенению паров красителей, — пламегасители, например, NaHCO_3 или KHCO_3 . Роль пламегасителя сводится к понижению температуры горения состава и образованию инертного газа (CO_2), наличие которого уменьшает контакт паров красителя с воздухом.

В литературе [118] приводится рецепт 'цветного дыма с «пластическим связующим» (в %):

органический краситель 51

сахар 18

$\text{KC}_{10}\text{H}_{14}$ 23

NaHCO_3 8

Сверх 100% смеси в нее вводят 2—3 части поливинил ацетата, растворенные в дихлорметане или в этилацетате (растворитель удаляется при сушке состава).

Содержание компонентов в хлоратных составах, не содержащих пламегасителя, составляет примерно (в %):

хлорат калия 30—40

углеводы . . 20—25

краситель . . 50—55

связующее . . 0—5

Введение связующих необходимо только в тех случаях, когда производится гранулирование составов. Операция эта проводится с целью увеличения поверхности горения. Кроме того, гранулирование улучшает цвет дыма, так как в этом случае пары красителя быстрее удаляются из сферы реакции и не должны проходить через нагретый до высокой температуры шлак. Диаметр гранул варьирует от 2 до 5 мм.

Составы сигнальных дымов должны сгорать без доступа к ним воздуха. Для этого состав помещают в пористую оболочку-мешковину, в картонную или жестяную оболочку с рядом отверстий для выхода дыма. При доступе воздуха температура горения значительно повышается за счет догорания окиси углерода $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, при этом образуется пламя и происходит почти полное сгорание паров красителя.

Но и при беспламенном горении состава все же происходит частичное разложение красителей. Количество дыма составляет обычно 30—70% от первоначального веса красителя в составе и, кроме того, в самом дыме содержится лишь 60—80% красителя (остальные продукты его разложения — смолы).

Американский состав красного дыма для парашютных ракет содержит: 35% KClO_3 (23 мк), 17% сахара, 45% 1-метил-аминоантрахинона, 3% 1,4-паратолуидиноантрахинона. Замена KClO_3 на KNO_3 ухудшает качество дыма и может быть иногда реализована только для самых термически стойких красителей;

скорость горения смесей с KNO_3 значительно меньше.

Для артиллерийской пристрелки в условиях боя необходимо фиксировать место падения снарядов. Днем это достигается образованием в месте разрыва снаряда облака цветного дыма. Пристрелочные артиллерийские снаряды заполняются смесями органических красителей с различными ВВ.

Немецкие целеуказательные снаряды в 1941—1945 гг. имели заряд из смеси мощных ВВ (тэн, гексоген) с азокрасителями;

содержание ВВ в таких смесях было 45—35%.

Возможно и раздельное снаряжение красителя и ВВ. Взрывчатое вещество в этом случае помещается в центре снаряда, а смесь красителя с NaCl (80/20) по периферии; соль играет роль разбавителя и частицы ее служат центрами конденсации паров красителя.

В качестве ВВ при таком методе снаряжения могут быть использованы смесь из 28% пикрата аммония и 72% NH_4NO_3 или амматол. Из красителей для взрывной сигнализации оказались пригодными судан красный, хризоидин желтый, а для зеленого дыма смесь двух красителей: хинизарина зеленого и хино-лина желтого.

В американском патенте 2.469.421, 1949, дается такое описание метода снаряжения целеуказательных снарядов: краситель, в количестве около 10% от веса разрывного заряда, не должен смешиваться с ВВ, но размещаться между стенками корпуса и центральным разрывным зарядом. Для красителей, плавящихся при температуре ниже 150°C , возможно снаряжение методом центробежной заливки; для понижения температуры плавления краситель может быть смешан с парафином или термопластичной

смолой. В качестве ВВ особенно пригодны, так как почти не дают при взрыве облака сажи: 1) нитрогуанидин, 2) смесь пикрата аммония с NH_4NO_3 . В качестве красителей, показавших хорошие результаты, указываются:

1. Красный или оранжевый дым: жироранж и диэтил-т-аминофенолфталеингидрохлорид.
2. Желтый дым: аминоказотолуол и бензол азодиметиланилин;
3. Синий дым: хинизарин синий, антрахинон виолет.

В воздухе лучше других наблюдаются разрывы оранжево-красного дыма.

В литературе указывается, что для получения цветных дымов может быть использована смесь бездымного пороха ЕС с органическими красителями в соотношении 50/60.

Порох ЕС — это частично желатинированная нитроцеллюлоза (НЦ) с добавкой нитратов (в %):

НЦ, 80,4

KNO_3 8,0

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. . 8,0

Крахмал ... 3,0

Дифениламин . . 0,6

Аналогичная составам сигнальных дымов термическая смесь хлората калия с углеводами используется в США для сублимации слезоточивых ОВ. По сообщению [117], ранее использовавшиеся хлорацетофенон (CN) и адамсит (ДМ) заменены теперь слезоточивым веществом Си-Эс (CS), имеющим формулу $\text{C}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CN})_2$.

Последний широко используется в США полицией для разгона демонстраций.

По сообщениям американской печати [117], сублимация Си-Эс осуществляется термической смесью, состоящей из 40% KClO_3 , 28% сахара, 32% MgCO_3 ; 100 частей этой смеси гранулируется 100 г 8%-ного раствора НЦ в ацетоне и смешивается с 73 частями Си-Эс.

Для оценки качества образующегося цветного дыма следует определить:

- 1) общее количество дыма, получающегося при сгорании 1 г состава;
- 2) устойчивость дыма в воздухе, а также размеры дымовых частиц;
- 3) цветность дыма.

Эти испытания проводятся в такой же дымовой камере, как и для исследования свойств маскирующих дымов.

Количество дыма определяют взвешиванием до и после опыта стеклянных пластинок (9*12 см), помещаемых на дно и боковые стенки камеры.

Устойчивость цветного дыма в воздухе можно определить по любому из методов, принятых для исследования стабильности аэрозолей.

Цветность дымов можно определять методами, применяемыми для измерения цвета окрашенных тканей; определяется цвет дыма в отраженном свете. С использованием при этом спектрофотометра Пульфриха были получены данные, приведенные в табл. 17.2.

Определение цвета дыма в проходящем свете не позволяет судить об его качестве.

Таблица 17.2 Цветовые характеристики сигнальных дымов

	Цветной	Чистота	Яркость дыма
Состав сигнального дыма, %	тон,	цвета p ,	в относитель
	мкм	%	ных единицах
Хлорат калия—10, аурамин—26, хризоидин—14, углеводы—20	0,584	75	12,6
Хлорат калия—40, жироранж—20, родамин—20, углеводы—20	0,600	54	8,9
Хлорат калия—40, оксалат аммония—7, метиленовая голубая—40, углеводы—13 . .	0,487	11	14,1

ГЛАВА XVIII

ТВЕРДЫЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ ТОПЛИВА

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Некоторые виды известных в настоящее время твердых топлив для реактивных двигателей по своему составу и свойствам близки к пиротехническим составам.

По назначению их можно разделить на четыре характерных типа:

- 1) топлива для воздушно-прямоточных реактивных двигателей (ПВРДТ) или ракетно-прямоточных двигателей (РПДТ);
- 2) топлива для гидрореактивных двигателей (ГРД);
- 3) топлива для комбинированных двигателей (К.РД);
- 4) к твердым пиротехническим топливам близки также сме-севые топлива для ракетных двигателей (РДТТ).

Из указанных здесь типов топлива к пиротехническим в наибольшей степени относятся первые три, а именно те из них, которые содержат большое количество металлического горючего, а в качестве окислителя — соли неорганических кислот.

Горение топлива в камере сгорания происходит при повышенном давлении. При истечении продуктов сгорания из сопла происходит расширение газов, сопровождающееся падением давления и температуры. При этом движение газов

ускоряется, т. е. происходит преобразование энергии топлива в кинетическую энергию струи.

В предельном случае, без учета тепловых и других потерь, величина кинетической энергии 1 кг продуктов сгорания равна изменению теплосодержания:

$$A (v^2 / 2g) = I$$

где v — скорость истечения газов на выходе из сопла в м/с;

I — изменение теплосодержания продуктов сгорания в кДж/кг;

A — тепловой эквивалент работы в кДж/кгм.

Основной энергетической характеристикой топлива принято считать удельный импульс, т. е. величину тяги, развиваемую.

Таким образом, расчет теоретической величины удельного импульса для заданного топлива сводится к определению теплосодержания продуктов сгорания в камере двигателя и на срезе сопла.

С этой целью проводят специальные термодинамические расчеты. В основе которых лежит равенство полного теплосодержания топлива полному теплосодержанию продуктов реакции при данном давлении, а также принцип полного термодинамического равновесия в продуктах сгорания при данной температуре и давлении [3; 7; 77]. При этом принимается во внимание теплота образования компонентов топлива, изменение термодинамических характеристик продуктов сгорания с изменением температуры;

учитывается диссоциация продуктов сгорания при высокой температуре [86].

В результате таких расчетов определяют температуру продуктов сгорания топлива при различных давлениях, состав и характеристики продуктов сгорания, удельный импульс при заданном давлении в камере.

Полученные результаты являются исходными для последующих расчетов двигателя и различных процессов, протекающих в двигателе при горении топлива, а именно, расчета сопла, геометрии заряда твердого топлива, условий течения продуктов сгорания по камере двигателя или по каналу заряда, расчетов теплоизоляции двигателя и тепловых потерь.

Превращение энергии у различных реактивных двигателей происходит по-разному.

1. Прямоточный воздушно-реактивный двигатель на твердом топливе развивает тягу в полете за счет изменения количества движения струи воздуха, протекающей сквозь двигатель. Схема этого двигателя представлена на рис. 18.1.

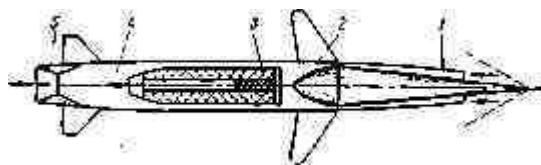


Рис. 18.1. Схема прямого воздушно-реактивного двигателя на твердом топливе:

1—сверхзвуковая часть диффузора; 2—дозвуковая часть диффузора; 3— заряд твердого топлива; 4 —камера сгорания; 5—выходное сопло

Увеличение количества движения происходит за счет тепла, выделяющегося при сгорании топлива.

Воздух, поступающий в двигатель через специальный воздухозаборник (диффузор), является в данном случае и окислителем и рабочим телом.

Повышенное давление в камере сгорания, необходимое для работы двигателя, получается за счет торможения воздуха, поступающего в воздухозаборник со скоростью полета. Чем выше скорость полета, тем выше давление в камере и эффективность двигателя. Напротив, при низких скоростях полета снаряда ПВРД не эффективен. Поэтому обычно требуется предварительный разгон за счет стартового двигателя до сверхзвуковой скорости полета, после чего включается ПВРД в качестве маршевого двигателя. Эффективность ПВРД характеризуется удельной тягой и коэффициентом тяги. Удельный импульс / определяет экономичность двигателя, а коэффициент тяги C_d — максимальную величину тяги, которая может быть получена на данном топливе в определенном двигателе.

Из теории ПВРД известно, что величина удельного импульса / и коэффициента тяги C_d зависит от скорости и высоты полета

Относительный подогрев θ при работе двигателя на твердом топливе зависит от теплотворной способности топлива H_u и соотношения между расходом воздуха и расходом топлива aLo :

$$\theta = \frac{T_{cr}}{T_n} = 1 + \frac{H_u}{(1 + \alpha \cdot L_0) \cdot C_p \cdot T_n}$$

T_{cr} — температура торможения продуктов сгорания в К;

T_n — температура торможения набегающего потока воздуха a К;

C_p — теплоемкость продуктов сгорания в кДж/кг·град. Поэтому наибольшую экономичность ПВРД или наибольшую удельную тягу можно получить, применяя топлива, которые имеют наибольшую теплотворную способность при сжигании их в воздухе.

Пример 1. Вычислить удельный импульс / ПВРД при $v=500$ м/с на высоте 10 км. Расход воздуха через двигатель $G_{\text{в}}=20$ кг/с, $G_{\text{т}}=2$ кг/с Топлива — магний.

При заданных скоростях и высоте полета $T_n=335$ К теплоемкость продуктов сгорания можно принять равной $C_p=1,26$ кДж/кг·град. Теплотворная

способность магния 24700 кДж/кг. Коэффициент $aLo = \frac{G_{\text{в}}}{G_{\text{т}}} = \frac{20}{2} = 10$.

Как видно из приведенных примеров, величина удельного импульса у ПВРД значительно выше, чем у обычных пороховых или жидкостных двигателей. Это объясняется тем, что основная масса рабочего тела (воздух), хотя и участвует в создании тяги двигателя, но не содержится в ракете, а забирается из атмосферы.

Имеются сообщения об экспериментально достигнутой величине удельного импульса: 500—700 кг·с/кг.

Для получения большого коэффициента тяги, который требуется в случае полета со сверхзвуковой скоростью, необходимо топливо с высокой теплопроизводительностью W :

$$W = \frac{H_u}{1 + L_0}$$

Теплопроизводительностью называется количество тепла, приходящегося на 1 кг продуктов сгорания при стехиометрическом соотношении между топливом с воздухом. Поэтому твердые топлива для ПВРД наряду с высокой теплотворной способностью должны иметь как можно более низкое значение стехиометрической постоянной LQ .

В частности, углеводороды, имеющие высокую теплотворную способность (37600—41900 кДж/кг), не удовлетворяют последнему требованию, так как имеют вместе с тем стехиометрическую постоянную $Z_o=13—15$.

Такие металлы, как бериллий, бор, алюминий и магний, обладая достаточно высокой теплотворной способностью, имеют в то же время сравнительно низкие стехиометрические постоянные. Поэтому применение их в качестве компонентов твердых топлив для ПВРД и особенно для РПДТ считается перспективным.

Наилучшие теоретические характеристики имеет бериллий, однако обычно указывают на высокую стоимость и неполноту сгорания этого металла. Использование металлов в топливах для ПВРД особенно необходимо при высоких скоростях полета (когда в камере сгорания развивается очень высокая температура), так как продукты сгорания металлов обладают высокой термической стойкостью. Обычно твердые топлива для ПВРД состоят из металлического горючего, органического горючего — связки и специальных добавок. Некоторые топлива содержат также окислитель. В частности, предлагалось использовать быстрогорящее топливо для ПВРД, состоящее из сплава магния с алюминием, небольшого количества связки и окислителя.

Заряды из такого топлива готовят методом прессования при высоком удельном давлении. Медленно горящие топлива наряду с металлом и окислителем содержат до 50% горючего-связки.

Заряды из такого топлива готовят методом литья в изложницу, где оно затвердевает при полимеризации связки.

Твердые топлива для ракетно-прямоточного двигателя, представляющего собой органическое сочетание в единой конструкции ракетного и прямоточного двигателя, наряду с высокой теплотворной способностью должны иметь также достаточно высокую собственную тягу. С этой целью необходимо обеспечить высокую температуру продуктов сгорания топлива за счет собственного окислителя и достаточное количество газообразных продуктов сгорания. Поэтому топлива для РПДТ содержат в своем составе значительное количество окислителя.

Характерным для состава такого топлива является содержание 30—50% перхлората аммония, 40—60% металла, обычно алюминия или его сплавов, и 10—15% связующего.

Фирма Lockheed Missiles and Space исследует топливо, содержащее 48% перхлората аммония, 40% бора, 10,5% — овязкполибутадиенакриловой кислоты и 1,5% полимеризующей добавки — эпоксидной смолы.

Одной из наиболее важных проблем использования металлов в топливах для ПВРД является обеспечение полного сгорания в смеси с воздухом при минимальной длине камеры дожигания.

Получение высокой полноты сгорания требует решения таких важных вопросов, как смешение продуктов сгорания топлива и воздуха, воспламенение и дожигание в условиях камеры сгорания конденсированных частиц.

Горение металлов, у которых температура кипения окисла существенно превышает температуру кипения металла, происходит преимущественно в паровой фазе. Поэтому

частицы таких металлов, как магний и алюминий, горят в диффузионном режиме, и если обеспечено воспламенение частиц и смешение с воздухом, то время, необходимое для полного выгорания частиц, пропорционально квадрату их диаметра.

Очевидно, при соответствующем подборе длины камеры дожигания и дисперсности частиц металлов можно добиться удовлетворительной полноты сгорания таких металлов, как алюминий, магний и их сплавы. Значительно труднее получить высокую полноту сгорания топлив, содержащих бор. Так как бор имеет высокую температуру кипения, горение частиц носит преимущественно поверхностный характер, т. е. во-первых, происходит значительно медленнее, чем горение в паровой фазе, а во-вторых, существенно зависит не только от смешения с воздухом, но и от температуры.

Большое значение в процессах горения металлов имеют свойства образующихся окислов и условия воспламенения частиц в камере дожигания.

В целом полнота сгорания топлива в двигателе характеризуется коэффициентом полноты сгорания ($\eta_{\text{рег}}$, представляющим собой отношение прироста теплосодержания продуктов сгорания, реализованного в двигателе, к соответствующей теоретической величине.

2. Гидрореактивные двигатели (ГРД) используют в качестве окислителя и рабочего тела заборную морскую воду. Схема такого двигателя дана на рис. 18.2.

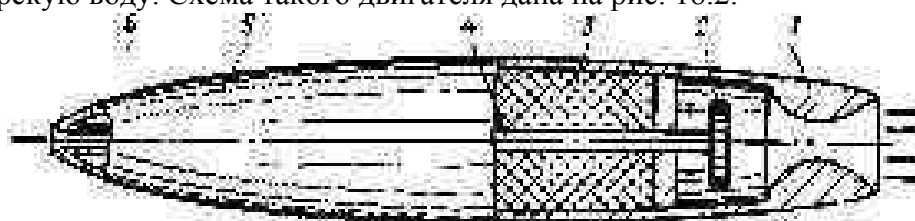


Рис. 18.2. Схема гидрореактивного двигателя на твердом топливе:

1— выходное сопло; 2— коллектор и головка с форсунками для распыла воды; 3—заряд твердого топлива; 4—канал для ввода воды; 5—корпус двигателя; 6—водозаборник

Гидрореактивные двигатели применяют в торпедах; при движении торпеды морская вода поступает через специальные водозаборники в двигатель. В камере сгорания тепловая энергия, выделившаяся при сгорании топлива в парах воды, затрачивается на испарение воды. Смесь паров воды и продуктов сгорания топлива при истечении из сопла обеспечивает получение необходимой тяги. Для подводных двигателей определяющей является удельная объемная тяга, т. е. тяга, развиваемая двигателем при сгорании 1 л топлива в секунду. Поэтому важнейшей характеристикой гидрореагирующего топлива является количество тепла, выделяющегося при сгорании топлива при взаимодействии с водой, и количество воды L_0 (кг), необходимое для сгорания 1 кг топлива.

Вещества, применяемые в качестве топлива, должны энергично реагировать с водой. Такие металлы, как Be, B, Al, Mg, Zr, Li, теоретически обладают весьма высокими энергетическими характеристиками.

Однако при практическом использовании металлов встречаются серьезные затруднения. Одним из путей решения этой задачи является разработка специальных гидрореагирующих топлив и зарядов из них путем запрессовки смеси порошков металлов и окислителя. Такое топливо должно иметь отрицательный кислородный баланс; в качестве окислителей могут быть использованы перхлораты. Иногда с целью повышения скорости горения топлива в их состав вводят добавки тонкоизмельченных порошков соединений кобальта, меди или феррованадия.

Величина удельного импульса гидрореагирующих топлив зависит от отношения секундного расхода воды $O_в$ к секундному расходу топлива $C_т$:

$$\frac{I}{G_t} = a \cdot L_{\text{изб}}$$

где a — коэффициент избытка воды.

Энергетические возможности гидрореагирующих топлив показаны на рис. 18.3.

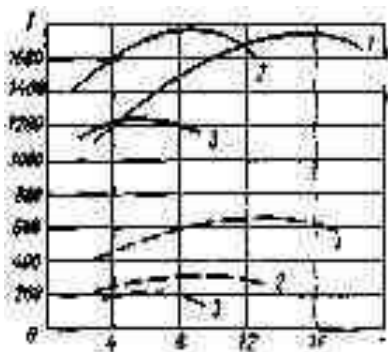


Рис. 18.3. Зависимость удельного импульса (I) ГРД от избытка воды в молях (π):

Давление в камере двигателя 23,2 кгс/см² (2,27 МН/м²), на срезе 1,14 кгс/см² (0,11 МН/м²)

3. Комбинированные ракетные двигатели (КРД) отличаются от других видов ракетных двигателей тем, что и топливо, и окислитель находятся в ракете, но конструктивно они разделены.

Одним из возможных вариантов комбинированного двигателя является такой, в котором используется жидкий окислитель в сочетании с зарядом твердого топлива (рис. 18.4).

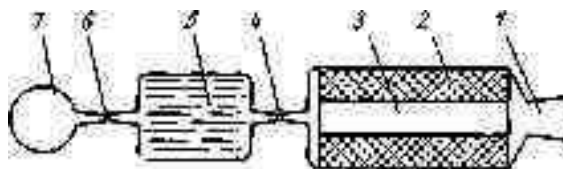


Рис. 18.4. Схема комбинированного ракетного двигателя:

1—выходное сопло; 2—заряд твердого топлива; 3— канал; 4—отсечный клапан и головка с форсунками для рас-пыла жидкого окислителя; 5—бак с жидким окислителем; 6—форсунка; 7— бак со сжатым газом

Преимуществом КРД является более высокий удельный импульс, чем у РДТТ, возможность регулирования тяги и многократного запуска посредством отсечки и повторной подачи жидкого окислителя.

В таких двигателях возможно применение энергетически выгодных компонентов топлива, несовместимых химически при контакте друг с другом или находящихся в различном агрегатном состоянии.

В качестве жидких окислителей в КРД применяют азотную кислоту, окислы азота (N_2O_4), фтористый перхлорил ($FClO_4$), перекись водорода или треххлористый фтор (ClF_3).

Наиболее высокие энергетические характеристики могут быть получены на гидриде бериллия BeH_2 . Однако необходимость придания заряду нужных механических

характеристик и организации процесса горения требуют введения в состав топлива органических горючих-связующих и окислителя.

Практически все существующие и перспективные топлива для КРД содержат значительное количество металла — Al, Mg, Be или их гидриды — в виде мелкодисперсного порошка и органические горючие-связки.

Для обеспечения самовоспламенения топлива с жидким окислителем в состав твердых топлив вводят амины, например, пара-толунадин, парафенилендиамина, 1,6-диаминонафталин и др.

Введение в твердую фазу до 20% перхлората аммония приводит к снижению времени задержки воспламенения и образованию более чистой свободной поверхности горения, что улучшает характеристики горения.

Схема процесса горения заряда твердого топлива в потоке жидкого окислителя представлена на рис. 18.5.

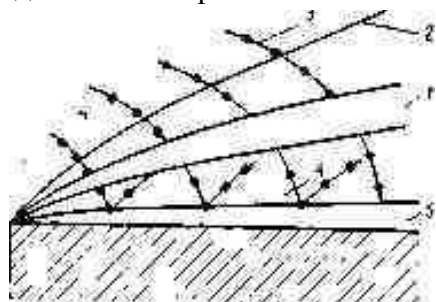


Рис. 18.5. Схема процесса горения в камере комбинированного двигателя:

1—диффузионное пламя; 2—граница пограничного слоя; 3—траектории капель; 4—зона гетерогенного горения; 5—зона реакции между каплей окислителя и твердым горючим

Капли жидкого окислителя испаряются по мере приближения к поверхности горения. Пары окислителя образуют с парами продуктов разложения топлива диффузионное пламя. Капли окислителя, пролетевшие сквозь зону диффузионного пламени, «сгорают» в среде, переобогащенной газообразным горючим, а также вступают в непосредственное взаимодействие с поверхностью горящего заряда топлива при контакте с ней.

Скорость горения топлива в КРД зависит не только от давления и природы компонентов, но и от массового потока вдоль поверхности заряда, геометрии заряда, способа подачи жидкого окислителя и его количества на единицу поверхности заряда. Эти особенности позволяют осуществлять регулирование тяги двигателя количеством подаваемого в камеру жидкого окислителя.

В экспериментальных исследованиях подобных двигателей получена величина удельного импульса 255—265 кг·с/кг. Коэффициент полноты сгорания при этом достигал 0,90-0,95 [3].

4. Ракетные двигатели на твердом топливе (РДТТ) получили наибольшее распространение благодаря простоте конструкции и разработке высокоэнергетических смесевых топлив. Типичная схема РДТТ показана на рис. 18.6. Основные преимущества РДТТ — простота конструкции, постоянная готовность к запуску, удобство и относительная безопасность эксплуатации, высокая надежность действия.

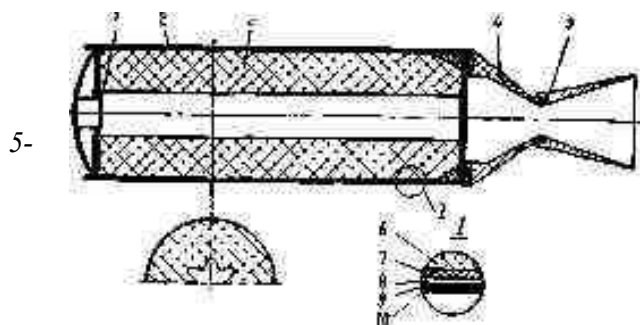


Рис. 18.6. Схема ракетного двигателя на твердом топливе: 1-воспламенитель; 2-корпус двигателя; 3-заряд твердого топлива; 4-сопло; графитовый вкладыш; 6-топливо; 7-бронировка; 8-зазор; 9-теплоизоляция двигателя; 10-стенка корпуса

Основной энергетической характеристикой топлива является удельный импульс:

$$I = \frac{R}{G_T} = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{R_g T_0}{\mu} \left[1 - \left(\frac{p_c}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

где k — показатель адиабаты;

μ — средний молекулярный вес газообразных продуктов сгорания;

R_g — универсальная газовая постоянная в кДж/моль-град;

T_0 — температура и давление в камере;

p_c — давление на срезе сопла в кгс/см².

Пример. Рассчитать удельный импульс смесового топлива при $p_0 = 40$ кгс/см²; температура горения топлива $T_0 = 2790$ К, $\mu = 25,5$, $\varepsilon = 1,22$.

$$I = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{2 \cdot 1,22}{1,22 - 1} \frac{8300}{25,5} \cdot 2790 \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{40} \right)^{\frac{1,22-1}{1,22}} \right]} = 227 \frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{кг}}$$

Методы расчета и измерения удельного импульса изложены достаточно полно в работах [3; 7; 69].

Наибольшую величину удельной тяги будут иметь топлива, продукты сгорания которых имеют наименьший молекулярный вес и высокую температуру сгорания. Из всех видов твердых топлив для ракетных двигателей наиболее полно удовлетворяют этим требованиям смесевые ракетные топлива.

Эти топлива обычно состоят из тщательно перемешанных органических горючих-связующих и твердых кристаллических окислителей. Для повышения удельного импульса таких топлив в их состав обычно вводят 10—20% легких металлов или их сплавов — Mg, Al, Li, Be [7; 69].

Обладая высокой теплотой реакции и образуя при сгорании термически стабильные продукты, эти металлы позволяют повысить температуру продуктов сгорания топлива, а следовательно, и удельную тягу топлива. Однако продукты реакции этих металлов с кислородом и хлором, являясь высококипящими веществами, даже при температуре сгорания в значительной степени находятся в конденсированном виде. Поэтому введение в состав ракетных топлив значительного количества металла нецелесообразно.

Наибольшее повышение удельного импульса получается при введении в состав топлива двойных сплавов или смесей легких металлов. При этом количество металла (например, Al), соединяющегося с кислородом, и количество металла (например, Li), соединяющегося с галогеном, должны соответствовать содержанию кислорода и галогена в используемом окислителе. Оптимальная величина удельного импульса получается у топлив, имеющих отрицательный кислородный баланс вследствие пониженного значения среднего молекулярного веса продуктов сгорания и меньших потерь энергии на диссоциацию, чем у стехиометрических топлив.

Используемые на практике топлива содержат обычно 80—85% окислителя. При этом могут быть обеспечены удовлетворительные технологические свойства топлива и в некоторых случаях устранена склонность перхлоратного топлива к детонации.

Смесевые топлива могут иметь самый различный состав и обладать различными механическими свойствами. Подробный разбор с указанием как смесей, так и свойств отдельных компонентов дан в [149; 77].

В табл. 18.1 приведены некоторые типичные смесевые топлива для РДТТ.

Таблица 18.1

Компоненты топлива (в соотношении н.з.)	Плотность, кг/м ³	Средняя скорость горения, м/сек	$\rho \cdot K$	$\rho \cdot K$	$\rho \cdot K$	$\rho \cdot K$	$\rho \cdot K$	$\rho \cdot K$	Объемно-механические свойства	Объем примесей
NH_4ClO_4 67 Полубутанол 13 Алюминий 20	1700	12	3800	0,28	20	1,15	248	Сохраняется в твердом состоянии до температуры $+50^\circ\text{C}$	Окислитель динитрат	
NH_4ClO_4 70 Полубутанол 20 Алюминий 10	1680	5,6	3070	0,06	22	1,25	246	Хорошие	Окислитель динитрат	
NH_4NO_3 80 Полубутанол 18 Катализатор 2	1550	2,5	1800	0,4	22	1,36	170—210	Применяется при давлении до 70 кгс/см ² в диапазоне температур $+50$ до -50°C	Газогенератор	
NH_4ClO_4 28 KClO_4 47 Полубутанол 25 Кук. 20	1800	13,8	2820	0,7	25	1,24	174	Применяется при давлении до 40 кгс/см ² в диапазоне температур -50 до $+75^\circ\text{C}$	Стартовые двигатели	

Примечание: Значения скорости горения и удельного импульса даны при давлении 70 атм и температуре зерна 20°C .

Таким образом, рассмотренные четыре типа твердых топлив для различных реактивных двигателей принципиально представляют собой гетерогенные системы, являющиеся

смесями неорганического окислителя, органического горючего и металлического горючего. Неорганический окислитель и металлическое горючее вводятся в состав топлива в виде тонкоизмельченных порошков. Состав топлива, технология изготовления и характеристики определяются главным образом типом реактивных двигателей. В табл. 18.2 приведены составы различных типов твердых пиротехнических топлив и даны их характеристики [96; 3; 149].

Таблица 18.2

Назначение топлива	Специальные требования	Состав топлива			Технология изготовления	Удельная масса, г/см ³	Примечание
		окислительное горючее	активатор	металлическое горючее			
Для ПВД	Высокая теплопроводность, высокая прочность, стойкость к воздействию влаги	Эпоксидная смола, полибутдиеновая смола, 20—50%	Неорганический, содержащий в топливе незначительное количество	Mg, Al, B. Содержание в топливе до 80%	Литье или прессование	500—800	f для для запалов $\alpha_{\text{дл}} = 0,3$ и числа $\beta_{\text{дл}} = 1,3 \div 3$
Для РПД	То же, значительный собственный импульс	То же	То же, содержащее в топливе незначительное количество	То же	То же	350—700	—
Для прямо-точечных ГРД	Высокая удельная теплота сгорания с высокой скоростью реакции с водой	—	Неорганические соли (перхлораты)	Mg, Al или их сплавы до 80%	Прессование при высоком удельном давлении	1200—1800 г/см ³	f для для коэффициента $\alpha_{\text{дл}} = 0,3 \div 0,7$
Для КРД	Высокий удельный импульс с высокой скоростью реакции при контакте	Полноразмерная, каучуки, антипирены, самовоспламеняющиеся при контакте	До 20%	Al, Mg, Li или их сплавы до 20%	Литье	250—280 при $p = 70 \text{ бар}$	металлы удельная масса по отношению к весу топлива и окислителя
Смесевое твердое топливо для РПД	Высокий удельный импульс	Каучук, смолы, антипирены, полимеры, окислители до 15—25%	Перхлораты, нитраты до 80%	Al 10—20%	Литье	230—280 при $p = 70 \text{ бар}$	—

267

§ 2. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ

При разработке конкретного заряда твердого топлива, помимо энергетических характеристик, необходимо учитывать и другие свойства топлива.

Обычно для заданных габаритов, закона изменения тяги во времени, скорости горения топлива возможно подобрать геометрическую форму заряда, удовлетворяющую основным баллистическим требованиям и технологическим возможностям изготовления заряда.

На рис. 18.7 представлены наиболее распространенные формы зарядов твердого топлива.

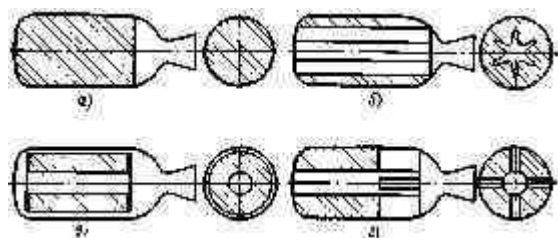


Рис. 18.7. Типичные формы зарядов твердого топлива:

а—заряд торцового горения; б—заряд, горящий по внутреннему звездообразному каналу; в—заряд с внутренним и наружным горением трубчатой формы; г—щелевой заряд

Для обеспечения надежной работы заряда в реальных условиях эксплуатации и создания эффективной конструкции двигателя твердые топлива должны удовлетворять целому ряду общих требований:

1. Плотность топлива должна быть высокой. Увеличение плотности во всех случаях приводит к уменьшению объема камеры сгорания и уменьшению веса конструкции двигателя.
2. В процессе эксплуатации, хранения и запуска заряд подвергается различным механическим, температурным и вибрационным воздействиям, которые могут вызвать дополнительно значительные напряжения. Разрушение каких-либо частей заряда, появление трещин, отслоений недопустимо, так как это приводит к аномальному горению и прогару или разрушению двигателя. Поэтому твердые топлива должны иметь достаточную механическую прочность.

Топлива для зарядов, скрепленных с камерой, должны быть достаточно эластичными, а для свободно вкладываемых, наоборот, жесткими.

2. Однородность по составу всех частей заряда. В противном случае не может быть обеспечено равномерное горение заряда, а следовательно, и баллистические качества ракеты.
4. Стабильность характеристик топлива при его хранении и изменениях температуры окружающей среды.
5. Устойчивое горение в камере двигателя при пониженных давлениях порядка 15—35 бар. Высокое давление в камере требует увеличения толщины стенок камеры, что приводит к увеличению веса конструкции.

6. Минимальная зависимость скорости горения от начальной температуры заряда. Это зависимость характеризуется температурным коэффициентом скорости горения. Твердые пиротехнические топлива имеют наиболее низкий температурный коэффициент.

7. Возможно меньшая зависимость скорости горения топлива от давления. Топлива, имеющие слабую зависимость скорости горения от давления, имеют более низкое значение показателя степени v . Такие топлива обеспечивают наиболее стабильные внутрибаллистические характеристики, так как случайные колебания давления не вызывают в этом случае заметного изменения скорости горения топлива.

8. Возможность изготовления из твердого пиротехнического топлива крупногабаритных зарядов, обладающих необходимыми физическими свойствами (см. п. 2). Технологический процесс изготовления заряда должен быть предельно простым.

9. Топливо должно быть безопасным в обращении, химически стойким и физически стабильным при хранении, не иметь склонности к детонации при механических воздействиях и к переходу горения во взрыв при повышенном давлении.

В большинстве случаев при горении зарядов твердого топлива в двигателе вдоль горячей поверхности существует поток продуктов сгорания. Если скорость этого потока выше некоторого порогового значения, то наблюдается так называемое эрозионное горение, сопровождающееся увеличением линейной скорости горения топлива.

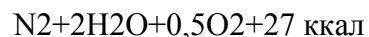
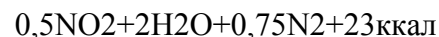
Упор — пороговое значение скорости потока газов. Эрозионный эффект обычно проявляется при высокой плотности заряжания и должен учитываться при разработке натурных зарядов из твердого топлива.

§ 3. ОКИСЛИТЕЛИ

Выбором окислителя в большой степени определяются свойства топлива. В качестве окислителей используют вещества, дающие в смеси с горючими высококалорийные амеси, при горении которых образуются газы с малым молекулярным весом. Кроме того, в них должно содержаться большое количество кислорода, чтобы содержание окислителя в топливе было минимальным. Для твердых пиротехнических топлив находят практическое применение нитраты и перхлораты калия, натрия, лития и аммония. Некоторые свойства этих окислителей приведены в табл. 18.3.

Высокое содержание свободного кислорода и высокая плотность окислителя особенно важны для литевых топлив, так как позволяют ввести в топливо больше органического связующего и обеспечить хорошую технологичность.

Наиболее дешевым и изготавливаемым в массовых масштабах является нитрат аммония. При разложении нитрата аммония в зависимости от условий, в которых протекает этот процесс, могут получаться различные продукты реакции. Ниже приводятся только два из многих возможных уравнений разложения нитрата аммония:



Экспериментально установлена способность к горению NH_4NO_3 при повышенном давлении, а при наличии катализатора — и при атмосферном давлении.

Установлено, что на термическое разложение нитрата аммония сильное каталитическое воздействие оказывают соединения хрома (VI): хромат калия или бихромат аммония, а также трехокись хрома; в меньшей степени влияет хлорид меди (II). Горение нитрата аммония с каталитическими добавками изучалось Тэйлором, а также автором книги [98]. Соединения хрома, сильно увеличивающие при 200°C скорость термического разложения NH_4NO_3 , при добавке их в количестве 5—10% к нитрату аммония делают его способным к горению при нормальных условиях. Нитрат аммония при комнатной температуре не чувствителен к трению в фарфоровой ступке и мало чувствителен к удару. Взрыв в нем возбуждается трудно, температура взрыва около 1000°C ;

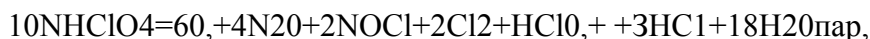
скорость детонации от 1000 до 1500 м/с.

Все проверенные твердые топлива с нитратом аммония не дают достаточно высокого значения удельной тяги. Поэтому ему обычно предпочитают более дорогой и более опасный в обращении перхлорат аммония. Однако топлива на нитрате, аммония имеют низкую температуру горения, что дает возможность использовать их в газогенераторах.

Свойства перхлората аммония описаны в монографии, а также в [133].

Как индивидуальное вещество перхлорат аммония обладает взрывчатыми свойствами: температура взрыва около 1200°C , скорость детонации колеблется в пределах 2500—3500 м/с [32]. Термическое разложение NH_4ClO_4 с различными каталитическими добавками изучалось во многих работах [133; 99].

Приближенно термическое разложение перхлората аммония можно выразить уравнением



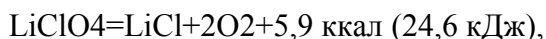
причем тепла выделяется 256 ккал/кг (1080 кДж/кг).

Сильно ускоряют термическое разложение NH_4ClO_4 соединения меди (окислы и хлориды), а также двуокись марганца.

Скорость горения топлив на основе перхлората аммония составляет 0,4—2 см/с (при $p=70$ бар). Эти топлива имеют невысокий показатель степени γ в уравнении $u=Ap^\gamma$ и отличаются сравнительно низким температурным коэффициентом скорости горения.

Разложение таких окислителей как перхлораты лития и калия является весьма слабозкотермическим процессом.

Суммарные реакции их разложения могут быть выражены уравнениями



$\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2 + 0,6 \text{ ккал (2,5 кДж)}$.

Скорость последней реакции возрастает в присутствии гало-генидов калия в порядке



При разложении окислителей KClO_4 и LiClO_4 образуются хлориды, представляющие собой сравнительно высококипящие соединения.

Топлива на основе KClO_4 имеют довольно низкий удельный импульс (180—220 с). Хотя эти топлива имеют высокую плотность (1,7—2 г/см³) и высокую скорость горения от 3 до 6 мм/с (при $p=70$ бар), горение их при давлениях ниже 70 кгс/см² неустойчиво.

В качестве окислителей для ТРТ предлагались также перхлорат нитрония NO_3ClO_4 и нитрозил перхлорат но эти соединения слишком гигроскопичны и при наличии влаги гидролизуются с образованием свободных кислот.

§ 4. ОРГАНИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ

С точки зрения энергетики топлива горючие-связующие должны содержать максимальное количество водорода, иметь небольшую теплоту образования и высокую плотность.

Определенный интерес представляют горючие-связки, содержащие кислород (например, в группах C—O—NO_2), так как они позволяют вводить в состав топлива близкое к оптимальному количество окислителя. Выбор горючего-связующего чаще всего определяется технологическими соображениями и требованиями к физико-химическим характеристикам топлива. Крупногабаритные заряды изготавливаются преимущественно литьем. Поэтому топливо до снаряжения должно представлять собой жидкость. Топливная масса при этом должна быть достаточно вязкой, чтобы частицы окислителя и металла не оседали на дно смесителя, и в то же время сохранять текучесть при содержании в ней 75—85% твердых компонентов в виде мелкодисперсных частиц.

Кроме свойств связующего, технологичность топлива, изготавливаемого литьем, зависит от объемного соотношения твердой и жидкой фазы, а также удельной поверхности твердой фазы.

При отношении объемов твердой фазы к жидкой в пределах 3,5—2,5 топлива считаются технологичными. Совокупности предъявляемых к горючему-связующему требований удовлетворяют в той или иной степени различные высокомолекулярные соединения (полимеры): синтетические каучуки, смолы (фенольные, полиэфирные, эпоксидные).

Полимеризация горючего-связующего (с добавкой катализатора) осуществляется после заливки топливной массы в изложницу (или непосредственно в двигатель) при повышенной температуре. Механические свойства заряда твердого топлива главным образом определяются свойствами и содержанием горючего-связки.

В табл. 18.4 приведены основные типы полимеров, используемых в твердых топливах в качестве горючего-связующего.

Введение в состав топлив металлов или их сплавов повышает их энергетические характеристики. В таких топливах, как топлива для ПВРД или ГРД, металлическое горючее является основным компонентом. Металлы вводятся в состав топлив в виде мелкодисперсного порошка.

Во всех случаях применения топлив с высоким содержанием металла особенно серьезной проблемой является обеспечение высокой полноты их сгорания.

Вопросы горения топлив и металлов достаточно полно освещены в работах [40; 69; 13; 158].

Основные закономерности горения металлосодержащих топлив весьма близки к закономерностям горения различных пиротехнических составов.

Кроме организации процессов горения, достаточно сложной является проблема получения стабильных, качественных зарядов.

В этом отношении большое значение имеют контроль химического состава топлива, чистоты исходных компонентов, вязкости, размеров частиц окислителя и металлического горючего, дисперсности катализатора, а также температурный режим смещения и полимеризации.

ГЛАВА XIX

БЕЗГАЗОВЫЕ СОСТАВЫ

Безгазовые (точнее, малогазовые) составы используют для снаряжения ими различных пиротехнических замедлителей, а также в некоторых специальных нагревательных изделиях. Кроме того, их используют в дистанционных трубках и взрывателях, во вспомогательных системах ракетно-космической техники.

Пиротехнические замедлители рассчитаны обычно на небольшое время горения, не более нескольких минут. Конструкция некоторых из них дана в работе [23]. К пиротехническим замедлителям предъявляются следующие требования:

- 1) максимальная точность в соблюдении времени горения;
- 2) минимальная зависимость времени горения от температуры и давления окружающей среды;
- 3) устойчивость по отношению к влажности и возможность длительного хранения.

Отличительное свойство, присущее большинству безгазовых составов,—малая зависимость скорости горения от внешнего давления. У них должен быть невелик и температурный коэффициент скорости горения; этому требованию удовлетворяют, однако, не все «безгазовые» составы. Составы такого типа должны легко воспламеняться и безотказно воспламенять следующее звено огневой цепи. Термин «безгазовые» составы ставится нами в кавычки потому, что в момент реакции, протекающей при высокой температуре, эти составы образуют некоторое количество газообразных продуктов, при охлаждении превращающихся в твердые вещества. Но количество газообразных продуктов так велико, что их можно назвать малогазовыми составами уже без кавычек.

В качестве горючих в безгазовых составах используют порошки циркония (и его сплавов), ниобия, металлов средней калорийности: марганца, хрома, вольфрама, а также порошки бора и кремния [23, 118]. В более ранних патентах в качестве окислителей указывались оксиды свинца — Pb_3O_4 и PbO ; 274

Комбинация таких окислителей с порошком циркония образует очень быстро горящие составы, дающие в соответствующих изделиях время замедления, выражающееся в миллисекундах.

В современной зарубежной литературе в качестве окислителей для безгазовых составов (delay—composition) приводятся чаще всего хроматы бария и свинца (см. табл. 2.2). В некоторых составах содержится также второй окислитель — перхлорат калия (10—15%). Окислитель при разложении не должен давать газообразных продуктов. Так, например, двойная смесь $Zr—BaCrO_4$ в результате горения образует только твердые и тугоплавкие оксиды металлов:



Компоненты безгазовых составов должны быть мелкодисперсными: так, например, порошок марганца имеет размер частиц 10—14 мкм; вольфрама (для разных составов)—от 1,5 до 10 мкм, хромата бария и хромата свинца — не более 5 мкм. Принятой в США характеристикой замедлительных составов является время горения столбика состава длиной 1 см. Для большинства составов это время составляет 16—0,1 с, что соответствует линейной скорости горения от 0,6 до 100 мм/с.

В современных рецептах циркониевых составов часто используют сплавы цирконий—никель с содержанием циркония 70, 50 и 30%. В работах [23, 117, 118] приводится много различных рецептов составов для пиротехнических замедлителей. По данным [23], они в зависимости от содержащихся в них горючих делятся на три основные группы: с порошками марганца, вольфрама и порошками сплавов $Zr—Ni$. Составы с вольфрамом содержат 27—58% W, 58—32% $BaCrO_4$, 5—10% $KClO_4$ и 5% SiO_2 (диатомита). Линейная скорость горения увеличивается с увеличением процентного содержания в составе порошка металла; для состава с 27% W она равна ~6 мм/с. Калорийность двойной смеси $W—BaCrO_4$ 27/27, если ее рассчитывать по уравнению



составляет около 0,2 ккал/г (0,84 кДж/г) смеси; перхлорат калия добавляется к ней, очевидно, для повышения ее реакционной способности. Ниже приводятся некоторые рецепты составов [117, М8] с заимствованными отсюда пояснениями:

Состав 1

Zr/Ni сплав 54

$BaCrO_4$ 31

$KClO_4$ 15

1 Некоторые из сплавов $Zr—Ni$ обладают большой хрупкостью.

Время горения составов, в которых использованы разные сплавы $Zr—Ni$ с содержанием 70, 50 и 30% Zr, относится как 1:2:3.

Состав 2. Бор аморфный/ $BaCrO_4$ 5/95

Состав 3. То же 10/90

	М арганец металлич.	BaCrO ₄	PbCrO ₄			Ниобий	Тантал	BaCrO ₄
Состав 4	44	3	53		Состав 7			85
Состав 5	37	20	43		Состав 8	15	29	50
Состав 6	33	31	36		Состав 9	50	50	71
					Состав 10			50

В 1968 г. К. Hossjer был предложен низкокалорийный [$-0,10$ ккал/г ($0,42$ кДж/г)] безгазовый состав (Sn—24%, CuO— 15%, PbCrO₄—61%), температура горения которого, по его определению, 560°C .

Для изготовления замедлителей к электрозапалам может быть использован состав, содержащий 5% хлората калия, 47% селена и 48% металлического висмута (американский патент 2.607.672, 1952).

«Безгазовые» составы применялись для подогрева пищи (консервов, супа и пр.) в фронтовых условиях. Во время второй мировой войны для этой цели использовался состав, состоящий из 81% Fe₃O₄, 19% CaSiO₂, продуктами горения которого являются Ca₃ClO₃, SiO₂ и Fe.

Безгазовые составы используются также для разогрева твер-доэлектrolитных ячеек. В США [W] для этого разработан состав Z-2—смесь порошков циркония с хроматом бария. Пластины ячейки изготовлены из Ni и Mg, а твердым электролитом служит эвтектическая смесь солей KCl и LiCl с некоторыми добавками деполяризаторов. Преимущество таких батарей заключается в том, что они полностью законсервированы: химический процесс в них возникает только после расплавления электролита. Вместе с тем очевидно, что эти батареи — источник тока одноразового действия. Смесь BaCrO₄ с 40% Zr при горении дает тепла $0,5$ ккал/г ($2,1$ кДж/г).

В заключение следует отметить, что некоторые «безгазовые» или малогазовые составы по своим свойствам близки к термит-но-зажигательным составам, но отличаются от них большей легкостью воспламенения.

ГЛАВА XX

ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ. ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫЕ СОСТАВЫ. ПРОЧИЕ ВИДЫ СОСТАВОВ

§ 1. ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ И ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ ТРЕБОВАНИЯ

Эти составы служат для зажигания основных пиротехнических составов (осветительных, дымовых, твердого ракетного топлива и др.). Действие воспламенительного состава заключается в прогревании поверхностного слоя основного состава до температуры воспламенения.

Чем выше температура воспламенения основного состава, тем более «сильный» воспламенительный состав требуется для возбуждения в нем процесса горения.

Составы, температура вспышки которых более 1000°C , воспламеняются с большим трудом. Для таких составов (например, термитов), особенно если они сильно уплотнены, приходится подбирать специальные воспламенительные и переходные составы.

К воспламенительным составам предъявляются следующие требования:

- 1) они должны легко воспламеняться от сравнительно небольшого теплового импульса; температура вспышки любого воспламенительного состава должна быть не выше 500°C ;
- 2) температура горения не должна быть на несколько сот градусов выше, чем температура воспламенения поджигаемых ими основных составов.

В некоторых случаях требуется, чтобы воспламенительный состав давал при горении мало света, чтобы избежать демаскировки бойцов. Иногда необходимо, чтобы воспламенительные составы выделяли при горении малое количество газов; такие составы не вполне точно называются «безгазовыми» воспламе

' Воспламенительные составы, содержащие иницирующие ВВ, здесь не рассматриваются. По данному вопросу см.

нительными составами. Зажигательное действие воспламенительного состава будет тем сильнее, чем выше температура его горения и чем большее количество шлака останется после его сгорания на поверхности основного состава.

У жидких шлаков поверхность соприкосновения с поджигаемым составом будет больше, чем у твердых, а следовательно, больше будет и количество тепла, передаваемое ими основному составу в единицу времени.

Опытом установлено, что существует оптимальное время воздействия горящего воспламенительного состава на основной для обеспечения его надежного воспламенения. Воспламенительные составы применяются в спрессованном виде, а также в некоторых случаях и в неуплотненном состоянии.

В воспламенительных составах должны быть использованы окислители, легко и по возможности при сравнительно невысокой температуре отдающие свой кислород, и легко окисляющиеся горючие.

Окислителей, легко отдающих свой кислород,— много. К числу их относят перманганаты, хлораты, нитраты щелочных металлов и др. Исходя из требования невысокой чувствительности состава к механическим воздействиям, чаще других в воспламенительных составах используют нитрат калия.

В качестве горючих применяют древесный уголь, идитол, антимоний и др.

Для воспламенения хлоратных составов сигнальных дымов или сигнальных огней можно применять воспламенительные составы, близкие по своим рецептам к дымным порохам. В качестве примера можно привести состав, состоящий из 75% нитрата калия, 10 идитола и 15% древесного угля.

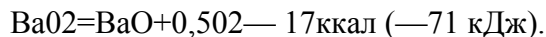
Для усиления действия воспламенительных составов в них вводят в качестве дополнительного горючего магниевый порошок, повышающий температуру горения состава.

Во многих случаях применяется состав, состоящий из 75% нитрата калия, 15% магния, 10% идитола.

Для воспламенения составов, содержащих алюминий и имеющих высокую температуру воспламенения, следует употреблять воспламенительные составы, содержащие не менее -15—20% магниевых порошков.

В воспламенительных составах к трассирующим изделиям в качестве окислителя чаще других используют перекись бария.

Перекись бария отдает свой кислород при более высокой температуре, чем нитрат калия, но процесс ее распада требует затраты очень небольшого количества тепла:



Вес твердого остатка BaO составляет 91% от веса окислителя. 278

Сильным воспламенительным действием обладают составы термитного типа (в %):

Состав 1

Оксид железа . . 69 Магний 31

Состав 2

Двуокись кремния . 55 Магний 45

Однако сами эти составы (особенно состав 2) имеют высокую температуру воспламенения.

Легко воспламеняются и обладают хорошим воспламенительным действием составы, содержащие порошок циркония. Примерами таких составов могут быть (в %):

1. Черный порошок . . 76 KNO₃ 12 Zr 13

2. KNO₃ 48 Zr 52

Воспламенительные составы для трассеров не должны содержать большого количества легкоплавких веществ, иначе в момент прохождения снаряда по каналу ствола при горении будет происходить выдавливание жидкости из горящего слоя.

Когда даже мощными воспламенительными составами не удастся зажечь основной состав, применяют так называемые переходные (промежуточные) составы.

Переходные составы получают, смешивая в известных пропорциях воспламенительный и основной составы.

Для зажигания наиболее трудно воспламеняющихся составов приходится иногда применять несколько переходных составов, причем переходный состав, непосредственно соприкасающийся с основным составом, содержит наименьшее количество воспламенительного состава.

Особым видом воспламенительных составов являются терочные составы. Рецепты терочных составов примерно аналогичны рецептам составов для спичек; приведем рецепт одного из терочных составов; он содержит 60% хлората калия; 30% антимония и 10% связующего.

Фосфорная масса, наносимая на терку, состоит из 56% красного фосфора, 24% стеклянного порошка, 20% идитола.

Терочные составы очень чувствительны к трению и весьма опасны в обращении. Рецепты американских терочных составов, а также рецепты составов накольного и ударного действия приводятся в работе [23].

§ 2. ВОСПЛАМЕНИТЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Надежность работы ракетного двигателя в значительной степени зависит от наличия эффективной системы воспламенения. Воспламенители на основе черного пороха оказались не пригодными для воспламенения смесевых или баллистических порохов. В связи с этим американские фирмы разработали ряд конструкций пиротехнических воспламенителей, которые теперь используются для РДТТ и ЖРД. Пиротехническая система воспламенения применяется в ракетных двигателях самых различных типов, в частности, в двигателях ракет Титан, Полярис, Минитмэн. Она надежна и безопасна, обеспечивает быстрый запуск двигателя на большой высоте, для включения системы требуется источник энергии малой мощности.

Факел пламени пиротехнического воспламенителя имеет высокую температуру и достаточно большие размеры (большую площадь воспламенения). В литературе описано большое количество конструкций таких воспламенителей: роликовые, корзиночные, «ракета аз ракете» и др.

На первой стадии отработки в пиротехнических воспламенителях была использована смесь А1С10 алюминиевого порошка с КС104. Эта смесь высококалорийна, интенсивно горит, температура ее воспламенения около 360° С.

Позднее в смесь А1С10 стали вводить этилцеллюлозную связку. Для воспламенения смесевых топлив с высоким содержанием NH_4ClO_4 применяют пиротехнические смеси: К.С104 — 26—50% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — 15—17%, сплав Zr—Ni (50/50) — 32—54%, этилцеллюлоза — 3% 1.

Находят применение и воспламенительные составы, содержащие бор, например: KMnO_3 —71%, В (аморфный) — 24% каучук—5%.

При отработке пиротехнических воспламенителей проводят многочисленные испытания; определяют их рабочие характеристики при различных условиях².

Отправными моментами при этом являются:

- 1) заданный габарит;
- 2) способ крепления в ракетном двигателе;
- 3) минимально необходимая температура факела пламени;
- 4) общее время действия и время до достижения максимального давления;
- 5) характеристика продуктов сгорания (максимально допустимое количество твердых веществ, степень дисперсности частиц и др.);
- 6) условия работы (вибрация, перегрузки, давление окружающей среды, максимальная и минимальная рабочие температуры и др.).

§ 3. ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫЕ СОСТАВЫ

Получение небольших количеств газа следует отнести к чисто пиротехническим операциям. Газогенераторные пиротехнические изделия (патроны) применяют во многих

случаях: для наддува топливных баков, перемещения движущихся частей различных устройств; катапультирования пилота, размыкания и замыкания цепей электрического тока; приведения в действие клапанов, пуска небольших газовых турбин.

Амер. патент 2.988.876,11961. 2 Miss a Rockets, 'ВТО, 6, No 13(0; то же, .1959, 5, No 41.

Газогенераторные составы должны иметь низкую температуру и малую скорость горения. Хотя в принципе газогенерирующее действие могут оказывать и нитроцеллюлозные пороха, но существуют и созданные специально для этой цели пиротехнические составы. В качестве основных компонентов в них часто используют высокоазотистые «полувзрывчатые» вещества, не дающие твердого остатка при своем сгорании. В качестве таких веществ в литературе указываются нитрат аммония, нитрат гуанидина и нитрогуанидин. Некоторые свойства этих веществ приведены ниже (табл. 20Л).

Таблица 20.1

Свойства	Аммония нитрат NH_4NO_3	Гуанидиннитрат $\text{CNH}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	Нитрогуанидин $\text{CNH}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}$
Азот, %.....	35	46	54
Молекулярный вес . . Плотность, г/см ³ . . Температура плавления	80	122	104
Теплота образования, ккал/моль	1,7	1.4	1.72
Теплота разложения,	169	91.2	230
Объем газов при разложении, л/кг . . .	87,3 29,3	83.7	21.9
Примечание. I к	980 кал— 4,186 кДж.	920	94.7
			860

В табл. 20.2 приводятся заимствованные из книги [117] рецепты составов с указанными выше веществами.

Однако в работе [78] сообщается, что ни бездымные коллоидные пороха, ни смесевые пороха на основе NH_4NO_3 не удовлетво-

Таблица 20.2

Высокоазотные газогенераторные составы по данным [117] в процентах

№ состава	NH_4NO_3	Нитрогуанидин	Бихромат аммония	Прочие вещества
1	78		6	KN_2O_3 —9
				$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ —7
2	72	—	8	NaN_2O_3 —16
				NH_4C_1 —4
3	68	14	9	Дициандиамид—9
4	—	(94)	—	CU_2O —5,5
				V_2O_5 —0.5
5	—	80	—	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —20
Примечание. В скобках дан нитрат гуанидина.				

ряют полностью требованиям, предъявляемым к газогенераторным составам. В частности указывается, что смеси, содержащие NH_4NO_3 , гигроскопичны и трудно воспламеняются.

В начале 60-х годов в США были разработаны газогенераторные составы на основе перхлората аммония. По сообщению [78], кроме NH_4ClO_4 , они содержали дигидроксилглиоксим $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, полиэфирные смолы и катализаторы полимеризации. Смесь, содержащая 74% NH_4ClO_4 , 26% органических веществ, имела плотность 1,63 г/см³, температуру горения 1230° С, при 70 кгс/см² горела со скоростью 2,7 мм/с, удельный импульс ее ~200 с. Дигидроксилглиоксим $(\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{O}-\text{H})_2$ — монотопливо с низкой температурой горения. Теплота его образования 136 ккал/моль (570 кДж/моль); он мало растворим в воде и не гигроскопичен. Продукты его разложения



имеют малый молекулярный вес. Описание различных газогенераторных патронов можно найти в работах [23, 14].

§ 4. ПРОЧИЕ ВИДЫ СОСТАВОВ

Известны также пиротехнические составы, использующиеся для различных специальных целей. Иногда они по своим рецептам довольно близки к зажигательным, осветительным или к другим уже описанным видам составов; в других же случаях специальное их назначение определяет и необходимость создания нового рецепта.

Чаше других для специальных целей применяют имитационные и свистящие составы.

Имитационными составами снаряжают различные учебные пиротехнические изделия. При действии последних должен создаваться внешний эффект, сходный с эффектом настоящих боевых изделий. Имитационные изделия не обладают поражающим действием: это достигается изготовлением их оболочки из картона или других подобных материалов.

Некоторые имитационные изделия должны давать при своем действии сильный звук, сходный со звуком разрыва фугасного снаряда или другого объекта; желательно, чтобы действие имитационных изделий сопровождалось образованием дыма, сходного по цвету с дымом, образующимся при взрыве ВВ.

Для получения звукового эффекта имитационные изделия снаряжают зерненным порошком или смесью перхлората калия с алюминиевой пудрой. В частности, для этой цели может быть использован состав из 70% KClO_4 и 30% Al . Такой состав в неуплотненном виде при воздействии на него обычного теплового импульса сгорает почти мгновенно с сильным звуковым эффектом и световой вспышкой, образуя при этом белый дым.

Имитационные составы, выделяющие при своем сгорании серый или черный дым, содержат богатые углеродом органические соединения (нафталин, антрацен и т. п.).

Известны также имитационные изделия, выделяющие при своем действии цветной дым; они применяются при маневрах для условного обозначения химических или зажигательных снарядов или бомб, взрыва минных полей и т. п. Для снаряжения этих изделий употребляют обычные составы цветных дымов, для замедления горения иногда добавляют в состав некоторое количество древесных опилок.

Свистящие составы. Такой эффект можно получить от состава, содержащего 75% хлората калия и 25% галловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$. Звуковой эффект объясняется большой скоростью горения состава. Свист при горении дают также смеси [117] хлоратов калия или бария с фенольными производными;

кроме галловой кислоты, для этих же целей используются резорцин, флоротлюцин, а также пикриновая кислота. Однако смеси, содержащие пикриновую кислоту или, в особенности, пикрат калия (например, смесь из 60% пикрата калия $C_6H_3N_3O_7K$ и 40% KNO_3), слишком опасны в обращении.

Известно, что частота звуковых колебаний, получаемая при горении этих составов, тем меньше, чем больше длина трубки (картонной), в которую запрессован состав. Вместе с тем частота колебаний тем больше, чем больше скорость горения состава.

ГЛАВА XXI

ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Использование пиросоставов в промышленности, сельском хозяйстве, в космосе, в научно-исследовательских работах, при киносъемках, а также при пуске салютов и фейерверков становится с каждым годом все более значительным и более разнообразным.

Пиротехнические составы, используемые для мирных целей, можно разделить на две категории: 1) составы, назначением которых является получение в качестве продуктов горения твердых или газообразных (простых или сложных) химических веществ;

2) составы, а которых используется выделяющаяся при их горении энергия — тепловая, световая или механическая.

§ 1. СОСТАВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИКАТОВ

Термитные составы находят в настоящее время большое и разнообразное применение. Их используют для получения целого ряда безуглеродистых металлов, в том числе Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zr, Mo, W и др. Еще большее значение имеет способ получения металлотермическим методом ферросплавов [66, 76].

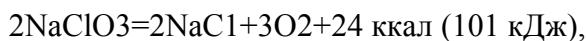
В том случае, когда получение металла при помощи алюми-нотермической реакции затруднительно, используются следующие варианты для ее осуществления:

1. Добавляют более активные окислители к низшему окислу, например, хроматы к окиси хрома.
2. Добавляют сильные окислители, увеличивающие тепловой эффект реакции и облегчающие протекание процесса, например BaO_2 , PbO_2 , $KClO_3$ и др.
3. Добавляют к алюминию другие сильные восстановители, например Ca, Mg, $CaSi_2$ и др.
4. Процесс проводится при предварительном подогреве (в печи). Этот вариант рекомендуется для получения титана и циркония при восстановлении их из оксидов при помощи магния

Ниобий и тантал могут быть получены восстановлением их сульфидов порошком алюминия. Разделение продуктов реакции достигается испарением Al_2S_3 при температуре, большей, чем $1550^\circ C$. В результате процессов горения могут быть получены также бориды, карбиды и нитриды тяжелых тугоплавких металлов (Zr, Nb, Ta и др.). Это может быть осуществлено при непосредственном взаимодействии металлов с бором, углеродом или жидким азотом, протекающем в форме горения.

Газообразные вещества. Газообразный кислород, имеющий достаточную чистоту и используемый при дыхании, например, в подводных лодках или в авиации, может быть получен при горении пиротехнических составов. Приспособления, служащие для получения кислорода, называются хлоратными свечами; основным компонентом в них является хлорат натрия (или хлорат калия).

Так как при разложении NaClO_3 выделяется мало тепла:



то для повышения теплового эффекта (это необходимо для обеспечения устойчивости горения) к нему добавляют небольшое количество горючего. Необходимо иметь в виду, что при сгорании смеси не должно образоваться токсических газов (примесь небольшого количества CO_2 , по-видимому, является допустимой). Часто в качестве горючего используется порошок железа; образующаяся при его горении окись железа Fe_2O_3 является хорошим катализатором для разложения хлоратов.

В литературе [96] приводятся такие рецепты: NaClO_3 — 74—80%, Fe—10%, BaO_2 —4%, стеклянное волокно — 12—6%;

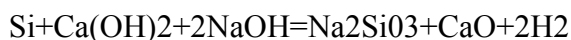
BaO_2 добавляется для того, чтобы избежать при горении выделения свободного хлора.

В [118] сообщается, что рецепт: NaClO_3 —92%, BaO_2 —4%, стальная вата—4%, дает в газах меньшее содержание хлора (<0,5 промилей), чем указанный выше. В [117] имеются и рецепты, дающие большее количество кислорода, чем составы с NaClO_3 , а именно: LiClO_4 — 84,9%, Li_2O_2 — 4,2%, Mn (порошок) 10,9%; кислорода образуется 49% от первоначального веса состава. Там же имеются и указания о возможности применения для регенерации воздуха в герметических противогазах супероксидов калия и натрия, KO_2 и NaO_2 , а также озонида калия — KO_3 .

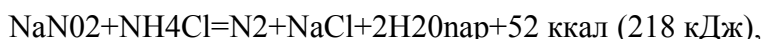
Для обеззараживания теплиц и овощехранилищ используется сернистый газ SO_2 ; он образуется при горении безоболочных шашек, в состав которых входят сера — 75%, KNO_3 —17% и диатомит—8% разрыхлитель и катализатор горения. Состав этот имеет резко отрицательный кислородный баланс и нуждается во время горения в свободном доступе воздуха.

Из газообразных веществ, кроме O_2 и SO_2 , в качестве продуктов горения могут еще быть получены водород, галогены (в том числе и фтор), дициан, азот, закись азота N_2O и др.

Для образования водорода используется смесь, получившая название *гидрогенита*. В результате реакции горения



она дает от 270 до 370 л H_2 на 1 кг смеси. Галогены могут быть получены в результате термического разложения галогенидов тяжелых металлов. Аналогичным путем, судя по сообщению [117], образуется и дициан. Азот, судя по литературным данным, может быть получен в результате реакции



однако получаемый азот содержит в качестве примеси некоторое количество оксидов азота. Устойчивость при хранении сухой смеси солей может быть повышена введением в нее добавки оксидов щелочно-земельных металлов [117].

Известно, что термическое разложение нитрата аммония при низкой температуре (200—240° С) протекает преимущественно с образованием закиси азота:



При добавлении к нитрату аммония 5—10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ система становится способной к устойчивому горению при атмосферном давлении, но в продуктах реакции содержится много NO и NO_2 . Возможно, что понижение температуры процесса введением инертного вещества (например, 10—15% H_2O) могло бы направить реакцию преимущественно в сторону образования N_2O . В заключение следует заметить, что получение пиротехническим путем различных неорганических веществ пока еще осуществляется сравнительно редко. Эта мало изученная область ждет еще своих исследователей — экспериментаторов.

§ 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Тепло, выделяющееся при горении составов, используется для многих различных целей.

Термитные составы как источник энергии. Применение термитных составов для сварки рельс общеизвестно. В настоящее время разработаны пиропатроны для сварки проводов на линиях электропередачи. Пиропатрон — это цилиндрическая шашка с продольным отверстием, спрессованная из магниевого термита и снабженная запальной головкой. Диаметр пиропатронов варьирует в пределах от 38 до 65 мм, а вес от 50 до 500 г [49]. При горении магниевого термита развивается высокая температура, вполне достаточная для осуществления сварки проводов, а шлак, остающийся после его сгорания, сохраняет форму пиропатрона. При сварке концы проводов сближаются при ломо-286

щи специальных клещей, после чего поджигают надетый на место стыка проводов пиропатрон.

Медный термит, состоящий из 64% CuO , 16% ферромарганца (80% Mn) и 20% сплава CuAl (46% Al), применяется для приварки к рельсам стыковых соединений [66].

Для приварки заземляющих проводников к металлическим конструкциям употребляют термит, состоящий из 72,5% Fe_3O_4 , 18% Al, 4,5% Mg 5% сплава FeMn (1 : 1).

В швейцарском патенте 268.855, 1950 г. для целей сварки алюминиевых кабелей указывается более простой рецепт магниевого термита: Fe_3O_4 —67—78%, Mg—20—30%, Al—2—7%.

Разработка специальных составов делает возможной горячую штамповку деталей из тонколистных материалов, таких, как титан, молибден, вольфрам. При этом тонкая (1 мм) листовая заготовка обмазывается слоем высококалорийного пиротехнического состава; при его поджигании лист сразу по всей поверхности нагревается до нужной температуры. Из-за кратковременности нагрева металлы (молибден, вольфрам) не успевают окисляться на воздухе [60].

Тепло, выделяющееся при горении пиросоставов, используется и для получения аэрозолей различных веществ.

Аэрозоли. В СССР значительное применение нашли противораковые ракеты. Исследования, проведенные в Советском Союзе и за рубежом, показали, что, вызывая в облаках искусственную кристаллизацию переохлажденных водяных капель, можно воздействовать на микрофизические процессы. Это создает возможность регулирования естественных процессов с целью предотвращения образования облаков и туманов. Наиболее активными веществами, вызывающими кристаллизацию переохлажденных капель воды, являются иодиды серебра (AgI) и свинца (PbI_2).

Обычный не пиротехнический способ использования иодидов свинца и серебра состоит в том, что коллоидные растворы их вводятся в облако или в туман путем распыления с самолета.

При использовании пиротехнических составов [1; 21] возможны два варианта: 1) AgJ или PbJ_2 содержатся в составе в готовом виде; 2) они же образуются в результате химической реакции, протекающей при горении состава.

Рецепт состава первого варианта: AgJ или PbJ_2 —40—60%, $\text{NH}_4\text{C}_1\text{O}_4$ —24—45%, идитол — 10—25% и графит (или индустриальное масло) 1,5—2%.

В составы, относящиеся ко второму варианту, входят порошок свинца и иодосодержащие вещества — NH_4J , CHJ_3 (йодоформ) или $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (иоданил). К этим веществам добавляется термическая смесь из горючего и окислителя: идитол + $\text{NH}_4\text{C}_1\text{O}_4$. В качестве примера можно привести состав, состоящий из следующих компонентов: Pb —20—25%, NH_4J —25—34%, $\text{NH}_4\text{C}_1\text{O}_4$ —20—30%, смола (идитол) — 10—20%.

Дымовые составы, содержащие инсектицидные вещества (или образующие их в процессе горения), широко используются для борьбы с вредными насекомыми. Этими составами снаряжаются дымовые шашки. Состав содержит токсическое вещество и термическую смесь, при горении которой осуществляется возгонка токсического вещества.

В качестве окислителя используется чаще всего KClO_3 , в качестве горючего — антрацен, дициандиамид (ДЦДА), уротропин и др. Из токсикантов используются гексахлоран (гексахлорциклогексан, сокращенно ГХЦГ), гекса-хлорэтан C_2Cl_6 , ДДТ и др.

В качестве примера приведем состав: ГХЦГ — 50—52%, KClO_3 — 23—26%, NH_4C_1 — 9—12%, антрацен — 9—12%, ДЦДА — 4—6%.

Известны также фунгицидные составы (от лат. *fungus* — гриб). Эти смеси содержат вещества, применяющиеся для борьбы с грибными, бактериальными и вирусными заболеваниями растений. Приведем рецепт следующего состава (в %): дихлорнафтохинон — 58, KClO_3 — 22, NH_4C_1 —10, ДЦДА—5 и антрацен—5.

Разработаны также акарицидные дымовые составы (акарициды — это химические средства борьбы с клещами). Например, состав, в который входят (в %) тедион технический — 50, KClO_3 —20, ДЦДА — 30. Дымообразование этого состава беспламенное, температура горения около 25(У С.)

Дымовые составы используют также для защиты садов (в особенности, citrusовых) от заморозков.

В 1958 г. в СССР для создания натриевого облака в высших слоях атмосферы были использованы термитные смеси, содержащие металлический натрий. Фотометрические наблюдения за скоростью диффузии натриевого облака использовались для определения плотности атмосферы.

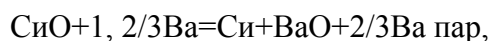
При горении термита натрия испарялся и пары его выбрасывались через выхлопное отверстие в цилиндре.

По сообщению [145, стр. 4,25], литиевые облака имеют преимущество перед натриевыми в том, что их можно фотографировать при дневном свете, если пользоваться фильтрами с малым интервалом пропускания (narrow—band).

В более поздних работах появились сообщения, что для исследования высших слоев атмосферы (150—200 км) использовались облака, полученные при испарении бария или стронция

Для получения паров этих металлов использовались смеси:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{Mg}$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{Mg}$, но лучшие результаты были получены при использовании термической смеси



в которой было добавлено несколько процентов связующего (силиконы, коллоиды). При горении такой смеси выделялось 0,34 ккал/г. (1,42 кДж/г). Общее время горения смеси в контейнере с соплом не превышало 2 с. В одном из опытов для создания бариевого облака на высоте 170 км было использовано 48 кг смеси. Через 1—2 мин после создания облака пары бария разделились на два облака: одно нейтральное, состоящее из BaO, другое — из ионизированной плазмы.

Аэрозоли применяют для исследования воздушных потоков в различных установках при научно-исследовательских работах. Дымовые составы используют и при съемке кинофильмов.

В работе [167] указывается, что причиной горных снежных лавин частично можно считать сублимацию нижних слоев снега, сопровождающуюся образованием слабых хрупких снежных кристаллов. Малые количества (несколько г. на м³) органических веществ, имеющих длинные углеродные цепи: 2-октанол, а также бензальдегид или га-гептальдегид вызывают образование твердого донного слоя снега. Эффективность таких экспериментов пока еще окончательно не установлена. Однако вероятно, что пирохимическое распыление химикатов при помощи гранат или артиллерийских снарядов еще до первого снегопада в те места, где возможно образование снежных сугробов, было бы целесообразно.

Тепло, выделяющееся при горении пиросоставов, используется непосредственно для многих целей.

Во время второй мировой войны на фронте для подогрева пищевых консервов использовались термитные составы, помещаемые в металлическом патроне внутри консервной банки (возможна также конструкция с двойным дном). В случае необходимости термитные составы могут быть использованы для подогрева воды, разогрева паяльников, расплавления припоя заклепочных болтов и других целей. В некоторых случаях полезно применение термита и для борьбы с ледяными заторами. Для уменьшения усадки и предотвращения образования раковин при разливе стали в изложницы в верхнюю ее часть поверх жидкого металла засыпают пиросостав, содержащий 70% FeSi (1/3), 10% алюминиевого порошка и 20% NaNO₃.

Имеются сообщения, что пиротехническая смесь (CsClO₄+Al) может быть использована для получения цезиевой плазмы [153]. Для «подкачки» лазеров используется высококалорийная и высокотемпературная пиротехническая смесь: Zr — 43%, KClO₄ — 57%.

Составы цветных огней широко используют при киносъемках. Съемка фильмов немислима сейчас без применения пиротехнических средств. Различные пиротехнические сигнальные средства нашли применение в морском и речном флоте, на воздушном и железнодорожном транспорте.

§ 3. СПИЧЕЧНЫЕ СОСТАВЫ

В настоящее время (1972 г.) во всем мире вырабатываются в основном так называемые безопасные спички, воспламеняющиеся только при трении о намазку спичечной коробки.

Мировое производство спичек — 30 миллиардов коробок в год; на одну коробку расходуется около 1 г спичечной массы. Следовательно, расход спичечной массы в мировом масштабе со-

* В США уже несколько лет проводятся испытания лазерной винтовки, с помощью которой можно ослепить противника, на небольшом расстоянии воспламенить на нем одежду, вызвать взрыв боеприпасов составляет десятки тысяч тонн в год. При таком масштабе (десятки миллиардов коробок) производство спичек, конечно, автоматизировано: на спичечных фабриках сейчас работают весьма совершенные автоматы.

Процесс воспламенения современных спичек таков: при трении спичечной головкой о намазку на коробке происходит экзотермическая реакция между красным фосфором (в намазке) и бертолетовой солью (в головке спички). От тепла этой реакции происходит воспламенение спичечной головки.

Окислителем в составе спичечной головки является пока исключительно KClO_3 — вещество, весьма легко отдающее свой кислород. Горючих обычно в спичечном составе два: сера и животный (костный) клей. Выбор горючих обоснован и химически, и технологически: смесь $\text{KClO}_3 + \text{S}$ имеет сравнительно низкую температуру вспышки (220°C) и, обеспечивая легкость воспламенения состава; животный клей вводится в виде водного раствора (при сушке вода удаляется), создает необходимую консистенцию массы и предохраняет при хранении спичек их головки от увлажнения. Однако обычно зажигательные спичечные составы содержат 6—8 компонентов, так как в них входят еще катализаторы, ускоряющие разложение бертолетовой соли (MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), наполнители (железный сурик Fe_3O_4 , цинковые белила ZnO и др.), вещества, повышающие чувствительность (по терминологии спичечников «чуткость») спичечной головки к трению (молотое стекло), а также органические красители (доли %) [127].

В качестве примера можно привести рецепт следующего состава (в %).

KClO_3 51 Fe_3O_4 6

молотое стекло 5

животный клей . . 11

MnO_2 4

ZnO 7

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1

Фосфорная масса (намазка на коробке) состоит из следующих компонентов (в %):

фосфор красный	37,2	декстрин . . .	7,0
----------------	------	----------------	-----

Sb_2S_3	33,5	MnO_2	3,4
------------------------------	------	----------------------	-----

животный клей .	. 9,3	CaCO_3 (мел) .	2,0
-----------------	-------	-------------------------	-----

сурик железный	. 7,0	молотое стекло	0,6
----------------	-------	----------------	-----

Качество спичек обычно оценивается:

- 1) по результату их контрольного зажигания (здесь одновременно проверяется качество и спички и намазки);
- 2) определением «чуткости» (на особом приборе);
- 3) определением влагостойкости спичек при выдержке их в течение 24 ч при комнатной температуре и при 99,4%-ной относительной влажности; затем проводится контрольное зажигание;
- 4) определением температуры вспышки спичечных головок;
- 5) определением адгезии между спичечной головкой и соломкой спички.

Спичечная соломка перед изготовлением спичек во избежание ее тления пропитывается 1,5%-ным раствором H_3PO_4 , а затем парафинируется (окунание в расплавленный парафин).

Кроме обычных (бытовых) спичек, изготавливаются еще спички специальные:

1. Штормовые, горящие на ветру, в сырости и под дождем.
2. Термические, развивающие при горении более высокую температуру и дающие при сгорании головки большее количество тепла.
3. Сигнальные, дающие при горении цветное пламя.
4. Фотографические, дающие мгновенную яркую вспышку, используемую при фотографировании и др.

В США изготавливаются также спички, воспламеняющиеся при трении о любую шероховатую поверхность (так называемые спички SAW (strike anywhere)). Особенностью таких составов является наличие в них сесквисульфида P_4S_3 .

§ 4. ФЕЙЕРВЕРОЧНЫЕ СОСТАВЫ

Эти составы весьма разнообразны. Большое значение при изготовлении фейерверков имеют не только рецепты составов, но и конструкция фейерверочного изделия.

Основными видами фейерверочных составов являются: составы цветных огней, искристые составы и составы звуковые, однако возможна и комбинация этих эффектов. Могут быть использованы огневые составы многих разных цветов: красного, розового, оранжевого (соли кальция), желтого, зеленого (соединения бария, меди, иногда соединения бора), синего (соединения меди), фиолетового (комбинация соединений Ca и Si), лунно-белого (комбинация солей Ba и Sr). В частности, для получения голубого пламени был предложен следующий состав (в %): KClO_4 — 58, CuO —25, C_6Cl_6 —12, стеарин—5 и графит (сверх 100%)-3.

Советскими специалистами разработаны фейерверочные составы с окислителем — хлорнокислым аммонием (см. табл. 21.1).

Мерцающие составы, разработанные советскими пиротехниками, могут давать пламя различных цветов (см. табл. 21.2).

Для звукового эффекта может быть использован состав (в %), состоящий из следующих компонентов:

КС1О4—63—69, А1-пудра—32—36, графит—1.

Раскаленные частицы при горении искристо-форсовых составов образуются за счет наличия в составе искрообразователей— порошков угля, чугуна, меди, алюминия и его сплавов. Так на *Таблица 21.1*

Фейерверочные составы цветных огней

Цвет пламени	Содержание компонентов, %				
	Окислители		Горючие		Прочие вещества
	NH ₄ ClO ₄	Sr(NO ₃) ₂	идитол	уротропин	
Красный	30-40	35—40	5—10	15—20	Тиомочевина <5 Ферроцен <0,5
Желтый	52—58	—	9—12	14—16	Na ₂ C ₂ O ₄ 17—22
Синий	74—84	—	—	13-19	CuCl 3—7
Фиолетовый	51—59	—	4—6	1.8—22	Cu ₂ S 4—6 CaCO ₃ 14—16 Графит <0,5
Белый п р и м е ч составов опубликована 1967 и 1969	67-73 а н и е. Помет икованы в б гг.	генные в табл. юллетене «Отк	3—7 21. 1 и 2 рытия, изс	17-23 1.2 рецепт эбретения,	Sb ₂ S ₃ 3-7 ы фейерверочных товарные знаки»

Таблица 21.2

Цвет пламени	Содержание компонентов, %			
	Окислители		Горючее	Прочие вещества
	нитрат бария	нитрат стронция	порошок алю-миниево-магниевого сплава	
Белый	70—80	—	20—25	Идитол <2
Красный	—	78—84	16—22	Идитол 1,5—2,5; нитрогуанидин <5
Желтый	65-75	—	20—30	Оксалат натрия 2—Б
Зеленый	70—75	—	12—18	Медная пудра 8—12; идитол <2

пример, один из искристо-форсовых составов содержит 50—60% NH₄ClO₄, 6—10% идитола, 12—16% уротропина, 22—28% чугуновых или алюминиевых опилок.

ГЛАВА XXII

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Современное пиротехническое производство представляет собой сложный комплекс производственных цехов и мастерских, соединенных, в единый технологический поток, в котором четко выражена специфичность отдельных фаз производства.

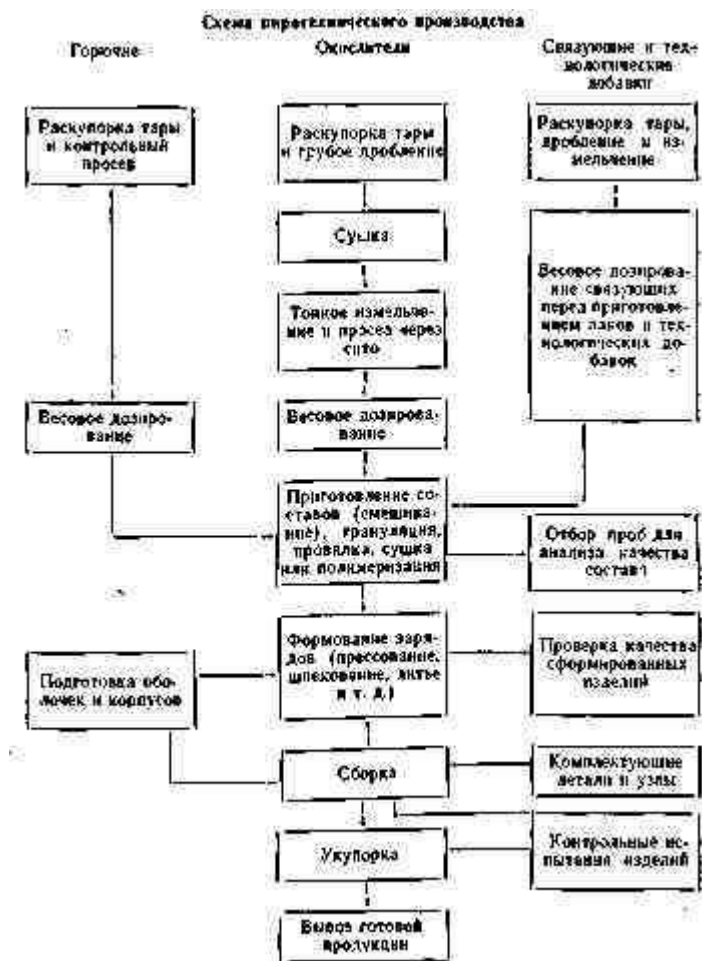
Пополнение аппаратного и машинного парка посредством заимствования оборудования из родственных отраслей промышленности, а также разработка новых механизмов существенно изменили лицо пиротехнических производств и организацию технологических процессов в них.

За последние годы значительно расширилась номенклатура пиротехнических изделий.

Вес пиротехнического состава в изделиях колеблется от нескольких граммов до нескольких сот килограммов.

Технологический процесс изготовления любого пиротехнического изделия может быть разбит, на следующие фазы:

1. Подготовка компонентов (раскупорка тары, контрольный просев металлических порошков, дробление, сушка и измельчение окислителей, дробление и измельчение связующих и технологических добавок).
2. Приготовление составов (весовое или объемное дозирование компонентов перед смешиванием, смешивание, провялка, гранулирование, сушка или полимеризация составов).
3. Формование шашек (факелов, звездочек или зарядов) путем прессования, литья или шнекования.
4. Сборка пиротехнических изделий и их укупорка.
5. Изготовление бумажных, пластмассовых и металлических оболочек, корпусов и укупорки.
6. Испытание составов, сформованных зарядов, шашек и т. д. и готовой продукции.



Каждая из этих фаз имеет собственную производственную базу, оснащенную соответствующим оборудованием и приборами. 294

Общими требованиями, которым должно отвечать любое пиротехническое производство, являются:

- чистота производственных помещений, исключающая попадание в составы всякого рода посторонних включений;
- применение взрыве и пожаробезопасной аппаратуры и оборудования;
- нормальная относительная влажность и температура в помещениях (влажность — не более 65%, температура 20—25° С);
- соблюдение при выполнении технологических операций правил по технике безопасности.

Надежность и безопасность действия пиротехнических изделий зависят от качества исходных компонентов.

Качествоготавливаемых составов (во многом зависящее от устройства смесительного оборудования) контролируется аналитическими лабораториями и службами отдела технического контроля.

Надежность и безотказность действия сформованных тем или иным методом шашек и готовой продукции устанавливается испытаниями, проводимыми для каждого изделия по специальной программе.

§ 1. ПОДГОТОВКА КОМПОНЕНТОВ

Компоненты поступают на пиротехнические предприятия в самой различной укупорке. Так, порошки *Mg*, *Al*, сплава *AM*, поступают в металлической укупорке; цирконий — в металлической укупорке или в полиэтиленовых мешках в увлажненном виде.

Снятие крышек с банок производится ломиками из цветного металла во избежание искрообразования. За последние годы было разработано и внедрено в производство несколько аппаратов для раскупорки металлических банок с порошками. Так как эта операция пожароопасна, управление работой таких аппаратов осуществляется дистанционно.

Наиболее простым по устройству является аппарат, в котором извлечение крышки осуществляется специальной насадкой с раскрывающимися клиньями (типа китобойного гарпуна). При движении насадки вниз крышка банки с металлическим горючим прокалывается, и при подъеме насадки раскрывающиеся лепестки увлекают за собой ее вверх, открывая банку. Движение насадки с лепестками осуществляется от пневмоцилиндра. Банку с металлическим порошком устанавливают в приспособлении на тележке, на которой она вывозится в помещение для контрольного просева порошка.

Контрольный просев осуществляют на ситах-трясунах или на виброситах. Опрокидывание банки с порошком производится с помощью механического приспособления без присутствия оператора.

Схема устройства для контрольного просева порошков представлена на рис. 22.1. Порошки *Mg*, сплавов *AM* и *Al* сушке не подвергаются, так как они не гигроскопичны и прибывают на пиротехнические заводы в готовом для дальнейшего производства виде.

Порошок циркония перед запуском в производство обезвоживают (он поступает с заводов-изготовителей в сосудах под слоем воды). Наиболее прогрессивным способом является сушка циркония в вакуум-сушильных установках.

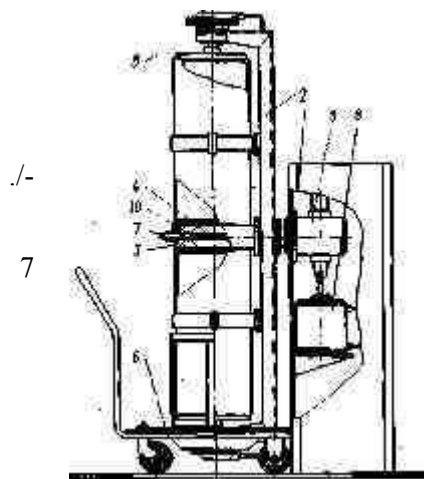


Рис. 22.1. Схема устройства для контрольного просева металлических порошков:

основание; 2— рама; 3—плита опорная; 4— рамка вибрирующая; 5—зажим; 6—тележка;

—вибратор; 8—пневмоцилиндр; 9—механизм реечный; 10— сетка

Окислители поступают на заводы в деревянных бочках или в бумажных мешках. Герметичность такой укупорки условна, и поэтому все окислители подвергаются сушке.

Влажность окислителей, применяемых для приготовления пиротехнических составов, не должна превышать 0,2%.

Бумажные мешки отделяются от содержащихся в них окислителей, как правило, вручную.

Для извлечения окислителей из бочек применяется шнековая установка, в которой при высверливании продукта происходит одновременно его разрыхление. Устройство установки представлено на рис. 22.2.

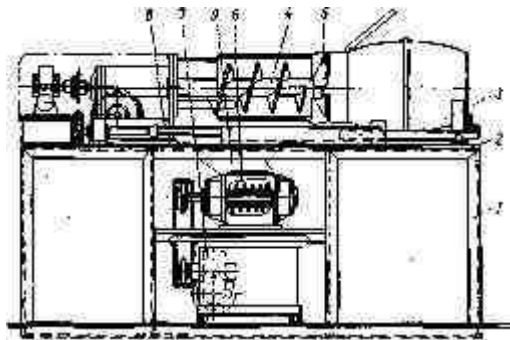


Рис. 22.2. Установка для высверловки продукта из бочки:

1—рама; 2— стол; 3— каретка подвижная; 4— шнек; 5—нож; 6— дробилка; 7—электродвигатель; 8—винт ходовой; 9—люк загрузочный

После грубого дробления окислители подвергаются сушке. В тех случаях, когда потребность в них невелика (30—50кг за смену), применяют вакуумсушилки периодического действия, например, вакуумсушильный шкаф с автоматической регулировкой температуры ЦВШ 7*2,5 завода «Коростеньхиммаш» (УССР).

Это — горизонтальный сварной цилиндрический сосуд со сферической крышкой, которая отводится вручную посредством поворотного кронштейна.

Внутри корпуса установлены полые обогревательные плиты, которые соединяются с коллектором посредством специальных патрубков.

Крышка прижимается к корпусу шестью откидными болтами и уплотняется резиновой прокладкой.

На плиты устанавливают по три лотка с высушиваемым окислителем. На днище и крышке шкафа имеются смотровые окна. На корпусе шкафа установлены контрольно-измерительные приборы: манометр, ртутный термометр, вакуумметр, самопишущий регулирующий температуру в шкафу термометр типа 04-Т6Г-410 с редуктором П-280, воздушным фильтром типа П-112. Корпус шкафа представляет собой цилиндрическую обечайку диаметром 1150 мм и толщиной 10 мм. В нижней части аппарата имеется штуцер для слива конденсата и лапы для установки аппарата на фундамент. Температура греющей поверхности паровых плит регулируется изменением подачи пара мембранным исполнительным механизмом. Значение величины температуры записывается на дисковой диаграмме.

Для создания в шкафу вакуума используют вакуумные насосы типа ВВИ-12, РМК-1, РМК-2 и др.

Техническая характеристика шкафа

Поверхность загрузки в м² 2,5

Поверхность нагрева в м² 6,27

Остаточное давление в кг/м² 2,63 (20 мм рт.ст.)

Размеры плиты в мм 730x610

Число плит в шт. 7

Давление пара в плитах в МН/м² . . . 0,4 (4 кгс/см²) Габаритные размеры в мм:

длина 1200

ширина 1280

высота 2040

Масса в кг 817

Производительность шкафа определяется опытным путем. При высоте слоя компонента на лотке около 20 мм при остаточном давлении , в шкафу до 20 мм рт. ст. и при температуре пара 110° С он-а колеблется для различных окислителей в пределах 50—100 кг/ч (при начальной влажности продуктов 5—7% и конечной — 0,2%).

Вакуумная сушилка исключает пыление продукта, К ее недостаткам следует отнести периодичность работы и значительную затрату ручного труда при загрузке и выгрузке противней (насыпка и ссылка с них материала).

При необходимости получения за час большего количества продукта применяют различного типа сушилки непрерывного действия (см. ниже).

Измельчение компонентов. Для обеспечения гомогенности составов частицы окислителей, горючих и других компонентов состава должны иметь малые поперечные размеры, измеряемые десятками микрон.

Процесс уменьшения размеров кусков твердых продуктов принято называть дроблением. Процесс дальнейшего измельчения небольших кусков называют помолом. Различают крупное, среднее, мелкое и тонкое дробление, а также крупный (или грубый), средний, тонкий, сверхтонкий и коллоидный помол. Четкого различия между видами дробления и помола пока не существует.

На пиротехнических заводах применяют следующие типы аппаратов:

- а) дисковые, щековые, валковые дробилки — для крупного дробления (начальный размер кусков 150—50 мм, конечный 10—5 мм);
- б) однорядные молотковые дробилки — для мелкого дробления (начальный размер кусков 10—5 мм, конечный 0,5—0,3 мм);
- в) дезынтегратор, дисмембратор — для среднего помола (начальный размер частиц 500—300 мкм, конечный 140—50 мкм);
- г) шаровые мельницы, вибромельницы, газоструйные мельницы — для тонкого помола (размер частиц 60 и менее мкм).

Производительность измельчителей колеблется от 1 кг до нескольких сот килограммов готового продукта в час, что зависит от типоразмера дробильного (или помольного) аппарата и от физико-механических свойств измельчаемого материала.

Рассев компонентов. Для приготовления составов применяют компоненты, имеющие вполне определенный дисперсный состав. В связи с этим после помола окислители, связующие и другие компоненты подвергают фракционному рассеву (или контрольному просеву).

Порошки металлов (Mg, Al, сплав АМ и др.) подвергают лишь контрольному просеву.

В качестве сит используются шелковые или металлические сетки. Согласно ГОСТ 6613—53 на металлические сетки номер сетки указывает одновременно на размер стороны квадратной ячейки в мм. Шелковые сетки выпускаются по ГОСТ 4403—67.

Их нумерация определяет число отверстий на 1 см² ткани и размер отверстий в мкм.

Широкое распространение нашли вибросита и сита-трясуны. Вибросита используются главным образом для контрольного просева металлических порошков.

Сита-трясуны используются для рассева окислителей. По своему устройству они не отличаются от сит, использующихся в химической и других отраслях промышленности.

В пиротехнической промышленности, однако, все сита оборудованы устройствами, исключающими пыление, и снабжены в необходимых случаях устройством для отвода статического электричества. Производительность сит достигает 500 кг в час.

За последние годы в химической промышленности все чаще используют агрегаты, в которых аппараты для дробления, сушки и рассева объединены воедино с помощью транспортных средств. Существует несколько конструктивных вариантов их исполнения. На рис. 22.3 представлен агрегат для подготовки хлористого аммония. Продукт по монорельсу с помощью клещевого захвата (на рис. 22.3 не показан) транспортируется на приемный стол механизма предварительного дробления. Здесь мешок разрезается и слежавшийся конгломерат разбивается с помощью пневмомолотка в куски, которые затем вручную подаются в бункер шнекового питателя 2. После измельчения в двухступенчатой молотковой дробилке 3 продукт по пневмотранспортным трубам 4 и 5 подается в циклон, где он отделяется от воздуха и просыпается в бункер-накопитель 6. Воздух через клапанное устройство циклона подается на очистку.

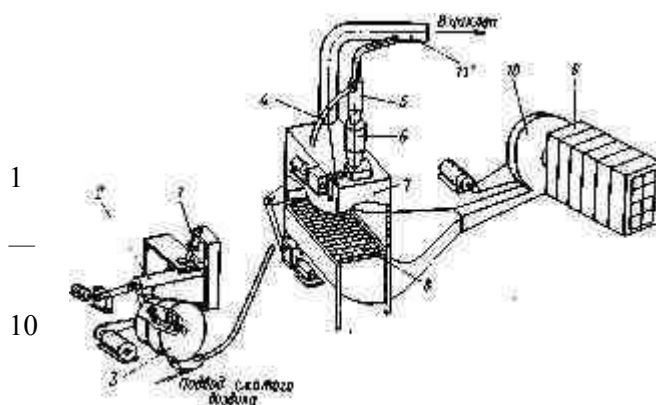


Рис. 22.3. Агрегат для подготовки хлористого аммония:

—дробилка; 2—питатель шнековый; 3—
двухступенчатая молотковая дробилка; 4 и 5
трубопроводы; 6—бункер-накопитель; 7—
сушилка; 8—сито; 9— воздухоподогреватель;
—вентилятор; 11—воздуховод

Бункер-накопитель 6, установленный над рабочим объемом сушилки 7, соединен с секторным питателем, который порционно подает продукт через механизм разбрасывания на сито 8 сушилки 7.

Снизу сита 8, расположенного на решетке, подается горячий воздух вентилятором 10 из воздухоподогревателя 9. При подаче воздуха на сито 8 создается «кипящий» слой высушиваемого продукта. После удаления избыточной влаги высушенный продукт через периодически открывающийся узел разгрузки, расположенный под ситом, просыпается в приемную тару (на рис. 22.3 не показана), а отработанный воздух по воздуховоду // поступает на очистку. Производительность агрегата — до 600 кг в час высушенного продукта. Объединение оборудования в единый агрегат позволяет существенно увеличить коэффициент использования производственных площадей и ликвидировать ручную межоперационную транспортировку.

§ 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОСТАВОВ

Смешивание пиротехнических составов является одной из самых важных операций. Состав должен быть однородным. Пробы составов, взятые из разных мест в чаше смесителя, не должны отличаться по химическому составу друг от друга и должны соответствовать заданному рецепту.

Трудность состоит в том, что содержание некоторых компонентов в составах не превышает 2%. Часть компонентов вводится в составы в виде лаков различной концентрации. Кроме того, за последние годы нашли широкое применение жидкие высокомолекулярные связующие типа эпоксидных смол, полиэфиров и каучуков. В некоторых случаях процесс приготовления составов осуществляется при разрежении с одновременным подогревом до 60—70° С смешиваемой массы. Многие составы имеют значительную чувствительность к трению.

Все это вместе взятое сделало необходимым поиск новых конструктивных решений при разработке смесителей.

При конструировании смесителей необходимо было принимать во внимание также ограничения по загрузке пиротехническим составом бронекабин смешения.

Применяемые в настоящее время смесители с вертикальным расположением нескольких рабочих органов в отличие от однолопастных смесителей старых конструкций (с горизонтальным расположением лопасти) имеют следующие преимущества:

- а) сальниковые устройства и подшипники у таких смесителей вынесены из зоны контактирования с составом;
- б) значительно облегчается очистка рабочих органов смесителей от налипшего состава;
- в) упрощается выгрузка приготовленного состава из чаши смесителя (посредством дистанционного открытия люка в дне чаши);
- г) появляется возможность в одном и том же аппарате осуществлять приготовление разного количества состава.

Наилучшими оказались смесители, принцип действия которых основан на планерном движении лопастей по пересекающимся траекториям с соотношением угловых скоростей 1 : 2. Созданы и успешно эксплуатируются в ряде производств 2-, 3-, 4-лопастные смесители с емкостью чаши от 0,75 до 600 л. Большое количество лопастей повышает интенсивность смешивания. Наибольшее распространение получили двухлопастные смесители. Кинематическая схема такого смесителя представлена на рис. 22.4, а расположение его лопастей в плане показано на рис. 22.5. При работе смесителей их чаши плотно прижимаются к упорному колпаку для исключения пыления.

Размеры чаши и деталей смесителя (рис. 22.5) определяются с использованием формул:

$$D=3,2R+3,36+0,66b;$$

$$0,02=D-2(b+R)$$

где D — диаметр чаши в мм;

R — радиус окружности, описываемой лопастью;

b — зазор между лопастью и стенкой чаши

b — толщина лопасти.

Так как в некоторых литературных источниках [51] содержатся неправильные сведения о соотношении скоростей движения лопастей в такого рода смесителях, обращаем внимание читателя на тот факт, что вращение лопастей по пересекающимся траекториям (см. рис. 22.5) возможно только при соотношениях угловых скоростей их движения 1 : 1 или 1 : 2.

Зазоры между лопастями и стенками чаши смесителя, оказывающие немалое влияние на потребляемую при смешивании мощность, принимают равными 1—5 мм (в зависимости от размеров смесителя).

Чтобы исключить выбрасывание компонентов из зоны смешивания, угловую скорость движения лопастей относительно чаши принимают равной

Важно при расчете вновь конструируемого смесителя установить величину ДУ, которая будет потребляться при смешивании того или иного конкретного состава. Для смесителей с вертикальным расположением лопастей ее определяют по формуле

$$\dot{N} = K \dot{N}_0$$

где K —коэффициент моделирования;

\dot{N}_0 — мощность, потребляемая смесителем, принятым за эталон. Таким смесителем может быть любой лабораторный смеситель с емкостью чаши 1—2 л.

Коэффициент моделирования K зависит от величины зазора между лопастями и стенками чаши, угловой скорости движения лопастей, расстояния осей вращения лопастей от оси чаши, ширины лопастей и их числа, количества жидкой составляющей в составе и ее вязкости, а также количества состава.

Зависимость \dot{N} от количества состава в чаше смесителя определяется по формуле

$$\dot{N} = a \lg \left[\frac{\lg(K \cdot Q^m)}{\lg(KQ)} \right]$$

где Q — количество состава;

m - коэффициент, зависящий от среднего размера твердых частиц в смеси- $K = f(a \lg V)$. W
 $K = f(a \lg y)$ Y — насыпной вес;

$K = F(lga)$, где a —угол естественного откоса готового состава.

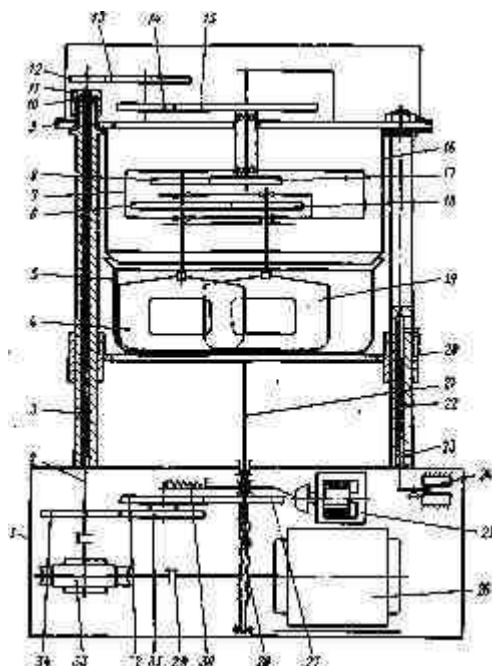


Рис. 22.4. Кинематическая схема двухлопастного смесителя:

1—станина; 2—вал; 3—колонна; 4, 13— лопасти; 5— чаша- 6, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 27, 31, 32, 34— зубчатые колеса, 7—корпус редуктора; 9—траверса; 10—сальник; 16— колпак упорный; 20— траверса подвижная; 21—шток; 22—штанга для конечных выключателей; 23—конечный выключатель; 24, 25— электромагниты; 26—электродвигатель; 28—гайка маточная; 29—муфта; 30—пружина; 33—редуктор червячный

Так как операция смешивания пиротехнических составов является пожаро и взрывобезопасной, смесители устанавливают в бронекабинах, двери которых оборудованы надежно действующими ручными запорами.

Экспериментально установлено, что при введении жидкой составляющей процесс смешивания резко замедляется и возрастает мощность AN . Провялка составов (предварительное удаление из них жидкой составляющей до содержания ее 1,2—1,3%) в большинстве случаев осуществляется непосредственно в смесителях с открытыми люками в упорном колпаке при подаче в смеситель подогретого до 60—70°C воздуха.

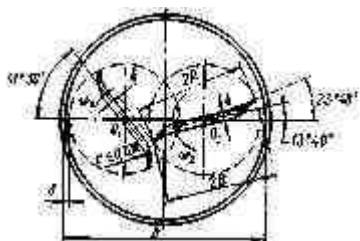


Рис. 22.5. Размеры чаши смесителя .

Составы, не содержащие жидкой составляющей, смешивают в безлопастных смесителях типа эксцентрически вращающейся бочки.

При эксплуатации смесителей должны соблюдаться следующие меры предосторожности:

1. Процесс смешивания. Расположение лопастей в двух-НИИ И выгрузки состава лопастном смесителе и их основные раз-из смесителя производят меры при закрытой двери кабины.
2. Управление работой смесителей осуществляется дистанционно.
3. В кабине поддерживается чистота.
4. Оборудование после каждого цикла омишивания очищается от остатков состава и от возможной запыленности компонентами.

Грануляция составов. Эта операция заключается в протиращии составов через металлическую сетку с размером ячеек 0,9—1,8 мм и может быть механизирована. В процессе грануляции составу придается сыпучесть и более равномерная зернистость, при которой возможна его объемная дозировка перед прессованием. Применяются различные типы грануляторов, отличающихся друг от друга размерами и конструкцией протиращующих устройств.

Грануляторы, так же как и смесители, устанавливают в бронекабинах, при их эксплуатации соблюдаются те же меры предосторожности, которые были перечислены выше в отношении смесителей.

Целесообразно операцию смешивания и последующего гранулирования состава осуществлять в одном агрегате. Однако пока такого рода агрегаты широкого распространения не получили.

Сушка составов. Она осуществляется в обособленных, обвалованных помещениях на стеллажах и в сушильных шкафах. Так как сушке обычно подвергаются значительные количества составов, сушилки одновременно выполняют и роль хранилищ составов перед дальнейшим их использованием.

Сушка проводится на протяжении нескольких часов при 30—45° С. При сушке из состава испаряется растворитель, введенный в него при заливке лаковой составляющей в процессе смешивания.

Остаточное содержание растворителей и влаги в составах не должно превышать 0,65% (определяется путем анализа проб).

Пиротехнические составы, содержащие лолимеризирующиеся связующие (каучуки, эпоксидные смолы и т. д.), выдерживаются до 24 ч. при 75—80° С в специальных камерах для полимеризации. В настоящее время ведутся работы по интенсификации процесса сушки составов путем применения вакуума и сушки в «кипящем» слое.

В тех случаях, когда при сушке составов на их поверхности образуется корочка, разрушают ее в изолированном от сушилки помещении, как правило, вручную (за защитным стальным щитом).

§ 3. УПЛОТНЕНИЕ СОСТАВОВ

Уплотнение и формование составов можно производить прессованием, шнекованием, заливкой, а в некоторых случаях и набивкой вручную.

В фотобомбах степень уплотнения состава должна быть незначительной. Это достигается путем виброуплотнения фотосмеси непосредственно в корпусе бомбы.

При снаряжении шнекованием рабочим инструментом является архимедов винт, называемый в данном случае шнек-винтом. Шнеквинт служит здесь одновременно и для подачи составов в оболочку изделий и для их уплотнения внутри этой оболочки.

Уплотнение составов достигается путем приложения извне к снаряжаемым изделиям (со стороны, противоположной той, откуда винтом подается состав) постоянного по величине усилия, препятствующего до определенного предела отходу изделия от шнек-винта во время работы последнего [ЮО].

Шнекование является производительным способом снаряжения. Однако его применение в пиротехническом производстве затруднительно ввиду чувствительности составов к механическим воздействиям. Мешает шнекованию и то обстоятельство, что многие составы не обладают в достаточной мере той степенью пластичности, которая требуется при этом методе снаряжения.

Менее чувствительными к механическим импульсам и достаточно пластичными являются некоторые составы маскирующих дымов, содержащие технический антрацен; для них снаряжение способом шнекования допустимо.

Снаряжение способом заливки используется при работе с желтым фосфором, его сплавами и растворами. Зажигательные боеприпасы с жидкими, загущенными или отвержденными горючими (ТГ и др.) также снаряжаются методом заливки.

За последние годы снаряжение способом заливки используется для смесевых порохов, содержащих в себе не менее 20% органических веществ.

Но при работе с другими видами пиротехнических составов этот способ не всегда приемлем из-за высокой температуры плавления основных компонентов — неорганических окислителей и металлических горючих.

Содержание легкоплавких компонентов (имеющих температуру плавления ниже 120—150° С) в составах, где имеется окислитель, обычно не превышает 10—15%; поэтому в большинстве случаев не представляется возможным применить тот прием взмучивания

высокоплавящихся компонентов в жидком расплаве, который применяется, например, при снаряжении заливкой высокопроцентных амматолов (60/40).

Наибольшая часть пиротехнических изделий (звездки, факела, шашки, заряды) уплотняется методом холодного прессования на гидравлических или механических прессах *. Изделиям при этом в подавляющем числе случаев придается цилиндрическая форма (с центральным каналом или без него).

Состав прессуют непосредственно в корпус или в оболочку (металлическую или бумажную); запрессованный элемент поступает на участок сборки.

Удельное давление прессования подбирается опытным путем. Чаще всего его принимают равным 1000—1200 кгс/см² (100—120 МН/м²). В отдельных случаях это давление повышают. Для обеспечения нормального действия трассеров их прессуют под давлением до 8 тыс. кгс/см² (800 МН/м²).

Осветительные и сигнальные звездки прессуют под давлением 2000—3000 кгс/см² (200—300 МН/м²). Для получения более равномерной плотности составы во многих случаях прессуют в несколько запрессовок (до 20).

Для лучшего сцепления отдельных запрессовок друг с другом прессующей поверхности пуансонов придают кольцевые или прямоугольные рифления необходимой глубины.

Прессование может быть одиночным или групповым. При этом в простейшем случае используют пресс-инструмент, состоящий из матрицы, пуансона и поддона. Мелкие изделия (диаметром до 30 мм) выталкиваются из пресс-формы прессующим пуансоном, при этом поддон заменяется пустотелым стаканом, в который отпрессованное изделие может свободно проваливаться. Усилие выталкивания составляет обычно 40 и менее процентов от усилия прессования.

* Прессование при повышенной температуре (60—100° С), возможно, несколько способствовало бы улучшению качества снаряжения, но такой способ работы опасен, так как при повышении температуры резко увеличивается чувствительность составов к удару и трению.

При прессовании изделий диаметром 100—350 мм в несколько запрессовок всякий раз после засыпки очередной порции состава приходится производить его разравнивание для обеспечения равномерной плотности запрессовки.

При прессовании крупногабаритных изделий целесообразно применение таблеточного метода формования, т. е. окончательное прессование изделий проводить, используя таблетки, сформованные предварительно под давлением 300—400 кгс/см² (30—40 МН/м²). При использовании этого метода формования создаются благоприятные условия для механизации процесса крупногабаритных изделий.

Для крупногабаритных изделий применяется секционный инструмент. При прессовании его секции стянуты обжимным кожухом, который после окончания прессования снимается, секции раскрываются и готовое изделие извлекается из пресс-формы. Все эти операции могут быть механизированы.

При групповом методе прессования применяют компенсаторы, позволяющие приложить ко всем прессуемым изделиям одно и то же давление и тем самым обеспечить одинаковую их плотность.

Гидропрессовое оборудование. В зависимости от размеров формуемых изделий используют различные виды гидравлических прессов.

подавляющее большинство из них оборудованы индивидуальным гидроприводом. Прессование осуществляется при подъеме нижней траверсы по 4 (или 2) колоннам. Опускание прессующей траверсы осуществляется с помощью ретурных (возвратных) цилиндров.

Для регулирования межпрессового пространства верхняя упорная траверса снабжена электроприводом для ее перемещения.

В отдельных случаях операция подачи пресс-формы, устанавливаемой на тележке, под пресс (и вывоз ее) механизирована. Дозирующие устройства для засыпки состава в матрицу вследствие их несовершенства распространения не получили.

Достоинство гидравлических прессов — возможность обеспечения в них при прессовании любой выдержки под давлением, а также большого хода прессующей траверсы.

Механические прессы. Парк механических прессов многообразен. Они применяются в основном для прессования мелких изделий (типа таблеток), когда выдержка при прессовании необязательна. Таблетировочные машины снабжены дозаторами объемного типа, что позволяет автоматизировать их работу. По своему устройству они аналогичны машинам, получившим широкое распространение в фармацевтической промышленности, и отличаются от последних лишь применением соответствующих металлов для пар трущихся элементов (с целью исключения искрообразования) и более надежными защитными устройствами (и ограждениями), облегчающими чистку машин от пыли пиротехнических составов.

Из литературных источников известно, что в порошковой металлургии получили распространение новые способы ; формования изделий. Наибольший интерес для пиротехнической промышленности представляют вибропрессование и изостатическое прессование, применение которых могло бы дать большую эффективность и обеспечить высокое качество запрессованных такими методами изделий.

§ 4. СНАРЯЖЕНИЕ И СБОРКА ИЗДЕЛИЙ

При снаряжении и сборке изделий выполняются следующие операции:

- а) подготовка деталей и узлов к снаряжению;
- б) сборка деталей и узлов;
- в) окончательная отделка изделий (окраска, лакировка, маркировка);
- г) проверка качества собранной продукции;
- д) укупорка.

Подготовка деталей и узлов к снаряжению. Корпуса, детали и другие элементы пиротехнических изделий, скомплектованные в партии, привозятся в сборочные мастерские. При удалении предохранительной смазки детали обрабатывают растворами щелочей или органическими растворителями. Необходимо также удалить ржавчину с деталей.

Сборку изделий производят в специальных мастерских на конвейерах или на отдельных столах (при выпуске изделий малой серией). Во всех сборочных мастерских имеются кабины, изолированные от общего сборочного зала, в которых выполняются пожаро- и взрывоопасные сборочные операции (например, насыпка пороха в мешочек вышибного

заряда, проверка у электровоспламенителей величины сопротивления и целостности мостика и т. д.).

Сборка изделий включает такие операции, как вставку звездок, замедлителей, парашютов, прокладок, пыжей и других деталей, их досылку, а также насыпку запрессованных пиротехнических таблеток в корпуса изделий.

Значительная часть этих операций выполняется с применением специальных станков и приспособлений (капсюлировочные полуавтоматы, масляные прессы для вставки пыжей и прокладок, винтовые прессы для досылки парашютов, закаточные станки и др.).

При сборке изделий, выпускаемых в больших количествах, применяются полуавтоматические линии.

Для контроля геометрических размеров и веса элементов, поступающих на сборку, за последние годы нашли применение различного рода автоматы, значительно повышающие производительность труда и качество выпускаемой продукции.

Некоторые изделия укупориваются в металлические банки, закатка которых производится на станках, используемых в консервной промышленности.

Часть мелких пиротехнических изделий укупоривается в полиэтиленовые чехлы, сварка и проверка на герметичность которых осуществляется с помощью специальных приспособлений и станков.

Изготовление корпусных деталей, бумажных оболочек и укупорки. Часть корпусных деталей изготавливается непосредственно на пиротехнических предприятиях. Транспортировка со стороны оболочек и корпусов, занимающих большой объем при малом весе, нерациональна. В связи с этим на пиротехнических заводах эксплуатируется значительное количество оборудования для вытяжки металлических оболочек, сварки, гальванических покрытий, окраски и прессования пластмассовых деталей (которые находят широкое применение в пиротехнических изделиях).

В пиротехнических изделиях при их сборке применяются различного рода прокладки из бумаги, картона, полиэтилена, алюминиевой фольги, скатанные на клею бумажные оболочки обтюратеры и т. д. Широкое применение находит бумага (и изделия из нее) для изготовления элементов укупорки. Все это изготавливается на пиротехнических предприятиях в картонажных мастерских.

При изготовлении больших количеств бумажных трубок на клею применяют автоматы для катки трубок типа АВТ завода «Полиграфмаш». В случаях, когда необходимо получить бумажные трубки повышенной точности по наружному диаметру, их калибруют (проталкивая тем или иным способом сквозь стальное калиброванное кольцо). Часть трубок пропитывают парафином в специальных установках.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Теплота образования оксидов, фторидов, хлоридов и сульфидов некоторых элементов

Элемент	Соединение	Молекулярный вес	Теплота образования, ккал			
			на г-моль	на 1 г	на 1 г	на 1 г-атом

			соединения	элемента	соединения	соединения
			Q	Q _t	Q _z	Q _з
	Li ₂ O	30	143	10,4	4,8	48
Li	LiF	26	146	20,8	5,5	73
	LiCl	42	96	13,7	2,3	48
	Li ₂ S	46	112	8,0	2,4	37
	BeO	25	142	15,8	5,7	71
Rp	BeF ₂	47	240	26,7	5,1	80
13C	BeCl ₂	80	122	13,6	1,5	41
	BeS	41	56	6,2	1,4	28
	MgO	40	144'	5,9	3,6	72
Mg	MgF ₂	62	264	10,9	4,2	88
	MgCl ₂	95	153	6,4	1,6	50
	MgS	56	84	3,5	1,5	42
	Al ₂ O ₃	102	400	7,4	3,9	80
A)	AlP ₃	84	329	12,1	3,9	82
рт. 1	AlCl ₃	136	- 167	6,2	1,2	40
	Al ₂ S ₃	150	140	2,6	0,9	28
	CaO	56	152	3,8	2,7	76
Ca	CaF ₂	78	290	7,2	3,7	97
	CaCl ₂	111	188	4-,7	1,7	63
	CaS	72	115	2,9	1,6	57
	TiO ₂	80	224	4,7	2,8	75
Ti	TiF ₄	124	392	8,2	3,2	78
	TiC ₄	190	196	4,1	1,0	39
	TiS ₂	112	(80)	(1,7)	(0,7)	(27)
	ZrO ₂	123	260	2,9	2,1	87
Zr	ZrF ₄	167	445	4,9	2,7	99
	ZrCl ₄	233	232	2,3	1,0	46
	ZrS ₂	155	(148)	(1,6)	(1,0)	(49)

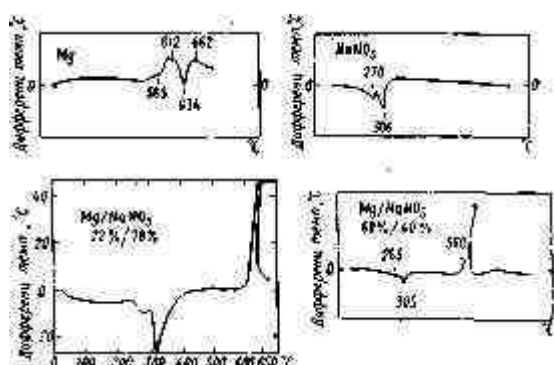
Продолжение

Элемент	Соединение	Молекулярный вес	Теплота образования, ккал			
			на г-моль соединения <i>Q</i>	на 1 г элемента <i>Q_i</i>	на 1 г соединения <i>Q_z</i>	на г-атом соединения <?>

	PbO	223	52	0,3	0,2	26
Pb	PbF2	245 278	160 86	0,8 0,4	0,6 0,3	53 29
	PbCl2					
	PbS	239	22	0,1	0,1	11
	HgO	217	21	0,1	0,1	11
Hg	HgF2	239	(100) 54	(0,5) 0,3	(0,4) 0,2	(33) 18
	HgCl2	271				
	HgS	233	16	0,7	0,07	8
Примечание: вычислением	е ч а в и е. В ско Данные для PFA	бки постав и PгЗз заи	лены данн мствованы и	ые, получе з работы [1	нные при 46]; 1 ккал=	лиж'енным 4,186кДж.

Приложение 2

Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) для магния, нитрата натрия и их смесей (22/78 и 60/40)



Приложение 3

Теплота горения двойных смесей с нитратами

Окислитель		LiNO ₃		NaNO ₃		NaNO ₃		KNO ₃	
Продукт его разложения		Li ₂ O		Na ₂ O		Na		K ₂ O	
Горючее	Продукт сгорания	ккал/г	ккал/см ²	ккал/г	ккал/см ²	ккал/г	ккал/см ²	ккал/г	ккал/см ²
Be	BeO	3,7	7,8	2,9	6,1	2,8	5,8	2,3	5,2
Al	Al ₂ O ₃	2,5	6,3	2,1	5,1	2,1	5,0	1,8	4,0
Mg	MgO	2,4	4,9	2,1	4,1	2,0	4,0"	1,8	3,4
Zr	ZrO ₂	1,5	6,0	1,4	4,7	1,3	4,7	1,2	3,8
B	B ₂ O ₃	2,4	5,7	1,9	4,2		—	1,5	3,2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов М. Я., Вернидуб И. И. и др. Получение льдообразующего аэрозоля с помощью пиросоставов. Труды Центральной Аэрологической обсерватории, 1961, вып. 44, с. 63.
2. А к у н о в В. И. Струйные мельницы. М., Машгиз, 1962.
3. А л е м а с о в Б. Е., Д р е г а л и н А. Ф., Т и ш и н А. П. Теория ракетных двигателей. М., «Машиностроение», 1969.
4. Андреев К. К. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966, 2-е изд.
- б. А н д р е е в К. К., Б е л я е в А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
6. Андреев К. К. Об основных причинах различия между инициирующими и вторичными 'ВВ. ДАН СССР, .1992, Т. .Ж, вып. 2, с. 410.
7. Б а р р е р М., Жоммот А. и др. Ракетные двигатели. М., Оборонгиз, 1962.
8. Б а х м а н Н. Н., Б е л я е в А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967..
9. Б е л я е в А. Ф., Ц ы г а н о в С. А. Горение конденсированных смесей с нелетучими и неразлагающимися горючими. ДАН ССОР, 1962, Т. 146, вып. 2, стр. 363. »
10. Б е л я е в А. Ф. и др. Особенности горения порошкообразного алю-мания. — «Физика горения и взрыва», 1969, Т. 5, вып. 2, с. 20(7).
11. Беляев А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968. ч мкг
12. Блюменталь У. Д. Химия циркония. Перев. с англ. М., ИЛ, 1963
13. Бондарю к М.М., ИльяшенкоС.М. Прямоточные воздушно-реактивные двигатели. М., Оборонгиз, 1958. V .
14. Б р а у э р. Пиротехнические устройства для космических аппаратов— «Вопросы ракетной техники», 1,969, вып. .10, с. 47.
- 15 Б рейтер А. Л., К а ш п о р о в Л. Я. и др. Горение одиночных частиц алюминиево-магниевых сплавов. —«Физика горения и взрыва», '1У/1, 1. /, вып. 2, с. 222. ,, ^, 1
16. Бубнов П. Ф., Сухов И. П. Средства инициирования. М., Обо-рон
17. Б у д н и к о в М. А., Б ы с т р о в И. В. и др. Взрывчатые вещества и пороха. М., Оборонгиз, 1955.
18. Ван-Везер Д. Р. Фосфор н его соединения. М., ИЛ, 1962.
- 19 Васильев А. В., Г о р б у н о в В. В. и др. О горении смесей сульфатов металлов с магнием или алюминием.—«Физика горения и взрыва», 1971, Т. 7, вып. ,1, стр. 150.
20. В е и ц е р Ю. М., Л у ч и н с к и и Г. П. Маскирующие дымы. М., Химиздат, 1947.

- 21 Вернидуб И. И., Ж и х а р е в А. С., С у л а к в е л и д з е Г. К. и др. Исследование льдообразующих свойств йодистого свинца.—«Известия АН СССР. Серия геофизическая». 1962, № 9, стр. Г286.
22. Володина Н. А. и др. - Исследование горения смесей хлората калия с идиолом и каталитическими добавками. ЖПХ, 1996, Т. 39, вып. 4,
23. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. Перев. с англ. Под ред. И. В. Тишунина. М., «Мир», 1970. " ~"
24. Гайворонский И. И., Серегин Ю. А. О введении реагентов в облака при воздействии на градовые процессы — «Труды Центрально-Аэрологической обсерватории», 1966, вып. 65, с. 48.
- 25 Гаррисон П. Сжигание титана и циркония. — В кн. Вопросы горения. Материалы VI и VII симпозиумов по горению. М., Metallurgizdat, 1963.
26. Гетерогенное горение. Сб. статей. Перев. с англ. Под ред. В. А. Ильинского и И. Н. Садовского. М., «Мир», 1967.
- 27 Г о д ж е л л о М Г. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1952.
28. Гольбиндер А. И. Лабораторные работы по теории ВВ. М., Госвузиздат, 1963.
29. Г о р б у н о в В. В., Васильев А. В., Ш и д л о в _ с к н и А. А. О горении смесей порошков высококалорийных металлов с водой.— «Известия вузов. Химия и химическая технология», 1969, Т. 12, вып. 9, стр. 171; 1970, Т. 13, вып. 3, с. 31118.
30. Горбунов В. В. и др. Способность к горению смесей порошков высококалорийных металлов с органическими веществами формулы $C_xH_yO_z$.— «Физика горения и взрыва», -1968, Т. 4, вып. 2, с. 1112.
31. Гороховский Ю. Н., Баранова В. П. Свойства черно-белых фотографических пленок. М., «Наука», 1970.
32. Горьков В. А., Курбангалина Р. Х. Детонационная способность перхлората аммония. — «Физика горения и взрыва», 1966, Т. 2, вып. 2, тр. 21. п v
33. Грин Х., Лейн В., Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л., «Химия», 1969.
- 34 Д е м и д о в П. Г. Горение и свойства горючих веществ. М., Изд-во МКХ РСФСР, 1961.
35. Джонс В. Д. Основы порошковой металлургии. М., «Мир», 1964.
36. Дубровин А. С. и др. Влияние плотности алюминотермических составов на их горение. — «Физика горения и взрыва», 1970, Т. 6, вып. 1, с. 84.
37. Е в д о к и м о в В. В., Б а х м а н Н. Н. Влияние сажи и окиси железа на богатый предел горения конденсированных смесей.— «Физика горения и взрыва», 1960, Т. 6, вып. 4, с. 585.
38. Зайцев Г. С., Кузнецов А. Я. Дымовые средства и дымообразующие вещества. М., Воениздат, 1961.
39. Исследование внутрикамерных процессов в РПДТТ.—«Вопросы ракетной техники», 1969, вып. 5, с. 37—57.

40. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. Сборник статей. Под ред. М. Саммерфилда. М., ИЛ, 1988.
41. К а м и н с к и и А. А. и др. Квазинепрерывные ОКГ с пиротехническим возбуждением. — «Журнал технической физики», 1989, Т. 39, вып. 3, с. 535.
42. К а р а п е т ь я н ц М. Х., К а р а п е т ь я н ц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
43. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1971.
44. К и н д ж е р и В. Д. Измерения при высоких температурах. М., Ме-таллургиздат, 1963.
45. Киселев В. С., Абашкина А. Ф. Производство лаков, олиф и красок. М., «Химия». 1964, изд. 3-е.
46. Козлов В. М., Туровский В. Д. Бериллий — токсикология, клиника поражений, гигиена труда. М., Атомиздат, 1962.
47. К о з у л и н Н. А., Г о р л о в с к и и И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. Л., «Химия», 1968.
48. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., Metallurgizdat, 1965.
49. К у к и н А. И. Новые виды термитной сварки. М., Трансжелдориз-дат, 1955.
50. Лазарев Л. П. Инфракрасные приборы самонаведения летательных аппаратов. М., «Машиностроение», 1970.
51. Лаример, Р е к о. Сайде. Смесители для производства твердых ракетных топлив. — «Вопросы ракетной техники», 1969, № 7, с. 3.
52. Липатов Ю. С. и др. Структура и свойства полиуретанов. Киев, «Наукова думка», 1970.
53. Лихачев В. А. -Пиротехника в кино. М., «Искусство», 1963, изд. 2-е.
54. Лосев Б. И. и др. Твердый бензин. М., Гостоптехиздат, 1959.
55. Л у ч и н с к и и Г. П. Химия титана, М., «Химия», 1971.
56. М а р к ш т е и н Г. Х. Гетерогенное горение металлов.— «Вопросы ракетной техники», 1968, вып. 4, с. 30.
57. Масленников П. Е., Москвин И. И. и др. Вооруженные силы капиталистических государств. М., Воениздат, 1971.
58. Мезон Дж. Ф. Разведывательный самолет «Могавк».—«Электроника», 1967, вып. 10, с.59.
59. Михайлов В. Н. Аэрофотография и общие основы фотографии. М., Геодезиздат, 1959.
60. М у с л и н Е. С. Новые химические изобретения. М., «Знание», 1967.
61. Не дин В. В. и др. Взрывоопасность металлических порошков. Киев, «Наукова думка», 1971.
62. Никифоров В. С., Б а х м а н Н. Н. Влияние добавки окиси железа на горение конденсированных смесей. — «Физика горения и взрыва», 1969, Т. 6, вып. 2, с. 270.

63. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры. М.—Л., «Химия», 1966.
64. Николаев Н. С. и др. Химия галоидных соединений фтора. М., «Наука», 1968.
65. Плановский А. Н., Рамм В. М., Коган С. В. Процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1968.
66. Плинер Ю. А., Игнатенко Г. Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. М., Metallurgizdat, 1967.
67. Полин М, Е. Технология минеральных солей, Т. 1—Е, М., «Химия», 1970.
68. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и взрыва. М., «Наука», 1969.
69. Процессы горения. Сборник статей. Под ред. Б. Льюис и др. Перев. с англ. М., 1961, Физматгиз.
70. Реактивные двигатели. Сборник статей. Под ред. О. Ланкастера, Перев. с англ. М., Воениздат, 1962.
71. Романов В. В., Коррозия магния. Изд-во АН СССР, 1961.
72. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф. О горении состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$.—«Физика горения и взрыва», 1969, Т. 5, вып. 2, стр. ;277.
73. Ромоданова Л. Д., Побекин В. И., Апин А. Я. и др. О связи скорости горения смесового состава с химическим строением горючего. —«Физика горения и взрыва», 1970, Т. 6, вып. 4, с. 419.
74. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф. Влияние активности порошков алюминия и магния на горение составов.—«Физика горения и взрыва», 1970, Т. 6, вып. ill, с. ,12&
75. Самсонов Г. В. и др. Физико-химические свойства элементов, справочник. Киев, «Наукова думка», 1965.
76. Самсонов Г. В., Чистяков Ю. Д. Металлотермические методы в химии и металлургии.—«Успехи химии», 1956, т. 25, вып. 10. с. 1223— 1248.
77. Сарнер С. Химия ракетных топлив. Перев. с англ. -Под ред. В. А. Ильинского. М., «Мир», 1967.
78. Саттон и др. Твердые топлива для газогенераторов.—«Вопросы ракетной техники», 1968, вып. 4, с. 48.
79. Саудерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., «Химия», 1968.
80. Сафронов Л. Т. Ночное воздушное фотографирование. М., Воениздат, 1947.
81. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М.» «Химия», 1968.
82. Современные проблемы порошковой металлургии. Сборник статей. Киев, «Наукова думка», 1970.
83. Солодовников В. М. Пиротехника (производство и сжигание фейерверков). М., Оборонгиз, 1938.
84. Теория взрывчатых веществ. Сборник статей. Под ред. К. К. Андреева и др. М., Оборонгиз, 1963.

85. Теория взрывчатых веществ. Сборник статей. Под ред. К. К. Андреева. М., «Высшая школа», 1967.
86. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962, Изд. 2-е.
87. Т о м а ш о в Н. Д., Ч е р н о в а Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М., «Наука», 1965.
88. Фатьянов А. И. Судовые пиротехнические средства. М., «Транспорт», 1968.
89. Федорченко И. М., Андриевский Р. М. Основы порошковой металлургии. Киев, «Наукова думка», 1961.
90. Ф о г е л ь з а н г А. Е. и др. Влияние природы окислителя, содержащегося во взрывчатом соединении, на скорость его горения. ДАН СССР, 1971, Т. 199, вып. 6, с. 1196.
91. Химия и технология редких и рассеянных элементов, Т. 1—2. Под ред. К. А. Большакова. М., «Высшая школа», 1968—1969.
92. Цытович П. С. Опыт рациональной пиротехники. СПб, 1894.
93. Ш а р о н о в В. В. Свет и цвет. М., Физматгиз, 1961.
94. Ш е в ч у к М. К. Зажигательные средства и защита от них. М., Воениздат, 1961.
95. Шершень А. И. Аэрофотосъемка. М., Геодезиздат, 1956.
96. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1964, 3-е изд.
97. Ш и д л о в с к и й А. А., С и д о р о в А. И., А н т о н о в В. М. Искусство управления огнем. М., «Наука и жизнь», 1971, вып. 6, с. 82.
98. Шидловский А. А. Термическое разложение аммиачной селитры с различными добавками.— «Известия вузов СССР. Химия и химическая технология», 19(57). Т. 1, вып. 3, с. 105, 1960. Т. 3, вып. 4, стр. 405.
99. Шидловский А. А., Шмагин Л. Ф. Термическое разложение и горение перхлората аммония.—«Известия вузов СССР. Химия и химическая технология», 11862. Т. 15, вып. 4, с. 529.
100. Шиллинг Н. А. Взрывчатые вещества и снаряжение боеприпасов. М., Оборонгиз, 1946.
101. Шумахер И. Перхлораты, их свойства, производство и применение. М., Химиздат, 1963.
102. Э в а н с Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М., Машгиз, 1962.
103. Эверест Д. Химия бериллия. М., «Химия», 1968.
104. Юрьев П. Г. Зажигательные вещества и средства их применения.— «Журнал Всероссийского химического общества им. Д. И. Менделеева», 1968, Т. 13, вып. 6, с. 648.
105. Akhagen R. Grundlagende Pyrotechnik. Forsvarets. Forskning, Sians-talt. Eskilstuna, 1966.
106. Backer C.R. Infantry, 1969, vol. 59, No. 8—9, p. 39.

107. Becher. «Pyrotechnik» in Ullman's Encyklopadie der technischen Chemie. Munchen — B., 1963, 3 Auflage, Bd. 14, S. 490.
108. B l a c k m a n A. W., Kuehl D. H. ARS — Journal, 1961, vol 31, No. 9, p. 1265.
109. B l a y N. J., D u n s t a n I. Chemical Problems connected with stability of Explosives, 2, 1970 Sweden (2-nd Symposium on chem. Problems).
110. Bombs a. Bomb Components. Techn. Man. 9—1325—200, Washington, 1966.
111. Bond B. D., Jacobs P. W. M. Combustion a. Flame. 1966, vol. 10, p. 349.
112. Brownlow C. Av. Week a. Space Techn. 1965, vol. 82, No. 20, p. 52.
113. C a v e l l W. W. Perkins W. E., Caven J. J. Ordnance, 1967, vol. 52, No. 283, p. 66.
114. d a r k F. P. Special Effects in Motion Pictures. N.—Y. 1966.
115. Douda B. J. Optical Soc. of America, 1970, vol. 60, No. 8, 9, pp. 1116, 1257.
116. D u G a r d i n. Mem. poudres, 1958, vol. 40, p. 367.
117. Ellern H. Military a. Civilian Pyrotechnics. N.—Y. 1968.
118. E l l e r n H. Modern Pyrotechnics. N.—Y., 1961.
119. Engineering Design Handbook. Military Pyrotechnics Series. Part One. AMC Pamphlet, 706—185, 1967.
120. Engineering Design Handbook. Explosives .Series. AMC — Pamphlet, 706—179, 1965, pp. 80—89.
121. F i e s e r L. F. The Scientific Method. N.—Y., 1964.
122. F i e s e r L. F., H a r r i s G. C. Napalm. Ind. Eng. Chem. 1946, vol. 38, No. 8, p. 768.
123. F r e e m a n E. S., H o g a n V. D., A n d e r s o n D. A. Comb. a. Flame, 1965, vol. 9, No. 1, p. 19:.
124. Gordon S., Campbell C. Analytical Chemistry, 1955, vol. 27, No. 5, p. 1102.
125. Harris R. C. «Compatibility problems» in «Chemical Problems connected with the stability of Explosives» 2, 1970, Sweden.
126. Harrison G. S. J. South African chem. Inst, 1964, vol. 17, No. 1, pp. 14—28.
127. Hartig H. Zfndwaren. Leipzig, 1971.
128. Held M. Explosivstoffe, 1969, Bd. 17, Nr. 8, s. 169—176.
129. Hoizmann R. T. Chemical Rockets a. Flame a. Explosives Technology, N.—Y., 1969.
130. Hossjer K. Foredrage vid Pyrotechnikdagen 1969. Stockholm, 1969.
131. I d e K H., Koch H. W. Explosivstoffe. 1970, Bd. 18, Nr. 3, s. 56—66.
132. Installation a. Maintenance of Aerial Photographic Equipment. Air Force Manuel, No. 95—3, Washington, 1964.
133. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Chem. Reviews, 1969, vol. 69, pp. 551—590.
134. J a r v i s A. Comb. a Flame, 1970, vol. 14, No. 3, p. 313.
135. Johansson S. in «Foredrage vid Pyrotechnikdagen». 1969, Stockholm, 1969.

136. Koenen H., Ide K. H., Swart K. H. Explosivstoffe. 1961, Bd. 9, Nr. 2, S. 30—42.
137. Lancaster R., Shimizu T. a. oth. Fireworks. Principles and Practice. N.—Y., 1972.
138. O h a r t T. C. Elements of Ammunition. N.—Y., 1952.
139. Partel G. Rivista di Ingegneria, 1962, No. 11, p. 1199.
140. Plattner B M. Av. Week a. Space Techn. 1967, vol. 86, No. 7, p. 89.
141. Poppi H. a. oth. Planetry a. Space Science. 1967, vol. 15, No. 2, p. 357.
142. R o s s i n i F. D. a. oth. Selected Values of chem. thermod. Properties. Circular 500. Washington, 1961.
143. R u m p f H. Der Hochrote Hahn. Darmstadt, 1952.
144. Tomlinson W., A u d r i e t h L. J. chem. Educ. 1950, vol. 27, No. 11, p. 606.
145. Utilisation des Elements Pyrotechnique et Explosifs dans les Systemes Spatiaux. Paris, 1969.
146. W a g m a n D. D. a. oth. Technical Note. 270. NBS. Washington. 1965— 1972, No. .1—7.
147. Watkins T. F., C a c k e t J. C., H a l l R. C. Chemical Warfare. Pyrotechnics a. Fireworks Industry. London, 1968.
148. W e i n g a r t G. Pyrotechnics. N.—Y., 1968.
149. Zaehring A. L. Solid Rocket Technology. N.—Y., 1967.
150. Av. -Week a. Space Techn. 1967, vol. 86, No. 7, p. 79:
151. Explosivstoffe, 1969, Bd. 17, Nr. 1, S. 22.
152. Ordnance, vol. 55, No. 296, p. 128.
153. Baldwin K., B i l a n z W. Trans. Nucl. Sci. 1964, vol. 11, No. 2, p. 51.
154. Douda B. J. Opt. Soc. of America, 1965, vol. 55, No. 7, p. 787.
155. T e l l e r E. J. chem. Phys., 1962, vol. 36, No. 4, p. 901.
156. Air Force a Space Digest, 1966, vol. 49, No. 1.
157. La Chaoelle R. Scientific American, 1966, No. 214, p. 99.
158. По х и л П. Ф. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
159. Современная химия ракетного топлива. Под ред. И. И. Моисеева. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1972.
160. Мержанов А. Г., Б о р о в и н с к а я И. П. ДАН СССР, 1972, т. 204, вып. 2, с. 366.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	1
------------------	---

Часть первая

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

Глава I. Общее понятие о пиротехнических средствах и составах	1
--	----------

§ 1. Классификация.....	2
§ 2. Горение составов.....	4
§ 3. Требования, предъявляемые к пиротехническим средствам и составам.....	5
§ 4. Назначение компонентов.....	6
§ 5. Возможные высокоэкзотермические реакции	7
§ 6. Способность к горению различных веществ и смесей.....	9
Глава II. Окислители	10
§ 1. Выбор окислителей.....	11
§ 2. Свойства окислителей.....	13
§ 3. Гигроскопичность.....	19
§ 4. Технические требования.....	22
Глава III. Горючие.....	22
§ 1. Выбор и классификация.....	22
§ 2. Высококалорийные горючие.....	25
§ 3. Технические требования к порошкам металлов.....	32
§ 4. Производство порошков металлов.....	33
§ 5. Неорганические горючие средней калорийности.....	34
§ 6. Органические горючие.....	36
Глава IV. Связующие — органические полимеры	39
§ 1. Роль связующих. Испытание прочности звездок.....	39
§ 2. Факторы, влияющие на прочность	39
§ 3. Классификация связующих. Их свойства	41
Глава V. Принципы расчета пиротехнических составов	45
§ 1. Двойные смеси.....	45
§ 2. Тройные и многокомпонентные смеси	48
§ 3. Составы с отрицательным кислородным балансом	49
§ 4. Металлохлоридные составы	51
§ 5. Составы с фторным балансом	53
Глава VI. Теплота горения, газообразные продукты и температура горения составов.....	54
§ 1. Вычисление теплоты горения	54

§ 2. Экспериментальное определение.....	58
§ 3. Связь между назначением составов и теплотой их горения.....	59
§ 4. Газообразные продукты горения.....	59
§ 5. Определение температуры горения.....	63
§ 6. Экспериментальное определение	67
§ 7. Связь между назначением состава и температурой горения.....	72
Глава VII. Чувствительность составов.....	72
§ 1. Определение чувствительности к тепловым воздействиям.....	73
§ 2. Определение чувствительности к механическим воздействиям	75
§ 3. Факторы, влияющие на чувствительность составов к начальному импульсу.....	78
Глава VIII. Горение составов.....	84
§ 1. Механизм горения.....	84
§ 2. Факторы, влияющие на скорость горения	87
Глава IX. Взрывчатые свойства составов.....	97
Глава X. Физическая и химическая стойкость составов.....	105
§ 1. Физические изменения.....	105
§ 2. Химические изменения.....	106
§ 3. Методы определения гигроскопичности и химической стойкости.....	111
§ 4. Допустимые сроки хранения	113

Часть вторая

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Глава XI. Осветительные составы.....	114
§ 1. Осветительные составы и средства	114
§ 2. Краткие сведения об устройстве осветительных средств	115
§ 3. Световые характеристики осветительных составов и средств.....	121
§ 4. Тепловое и люминесцентное излучение	124
§ 5. Специальные требования к осветительным составам; двойные смеси	126
§ 6. Многокомпонентные осветительные составы	131
§ 7. Факторы, влияющие на эффективность осветительных составов и средств.....	136
§ 8. Краткие сведения о пиротехнических ИК-излучателях	140

§ 9. Фотометрирование и радиометрирование пламен пиротехнических составов...	144
Глава XII. Фотоосветительные составы	148
§ 1. Ночное воздушное фотографирование.....	148
§ 2. Фотоматериалы	150
§ 3. Фотоавиабомбы	152
§ 4. Фотопатроны	155
§ 6. Фотосоставы. Факторы, влияющие на светотехнические характеристики вспышек и свойства фотосоставов	156
§ 6. Методы определения характеристик фотовспышек	162
§ 7. Световые имитаторы, фотозаряды-маркеры	163
Глава XIII. Трассирующие составы	164
§ 1. Трассирующие средства.....	164
§ 2. Краткие сведения об устройстве трассеров.....	165
§ 3. Трассирующие составы.....	171
§ 4. Воспламенительные составы для трассеров	174
§ 5. Факторы, влияющие на эффективность трассирующих составов и трассеров...	174
§ 6. Видимость трассы и расчет необходимой силы света пламени.....	175
§ 7. Испытания трассеров.....	177
Глава XIV. Составы сигнальных огней.....	178
§ 1. Системы сигнализации. Требования, предъявляемые к составам.....	178
§ 2. Характер излучения пламени.....	179
§ 3. Разработка рецептов составов и основные требования к их компонентам	180
§ 4. Составы желтого огня.....	181
§ 5. Составы красного огня	183
§ 6. Составы зеленого огня	186
§ 7. Составы синего и белого огня	187
§ 8. Методы испытания.....	188
Глава XV. Зажигательные составы.....	191
§ 1. Зажигательные средства и зажигательные составы. Основные требования к составам.....	191
§ 2. Классификация зажигательных средств и составов	192

§ 3. Составы с порошками металлов и окислителями - солями и применение их в малокалиберных снарядах	194
§ 4. Термитно-зажигательные составы.....	199
§ 5. Сплав "электрон" и его применение.....	203
§ 6. Смеси на основе нефтепродуктов. Напалм.....	203
§ 7. Фосфор и его соединения	210
§ 8. Галоидные соединения фтора	211
§ 9. Прочие зажигательные вещества и смеси	213
§ 10. Методы испытания зажигательных составов	214
Глава XVI. Составы маскирующих дымов.....	216
§ 1. Общие сведения об аэрозолях.....	216
§ 2. Способы получения аэрозолей.....	219
§ 3. Составы маскирующих дымов и предъявляемые к ним требования.....	221
Глава XVII Составы цветных дымов.....	225
§1. Цветные облака и способы их получения.....	225
§ 2. Красители.....	227
§3. Составы цветных дымов.....	228
Глава XVIII Твердые пиротехнические топлива.....	232
§ 1. Классификация и энергетические характеристики	232
§ 2. Эксплуатационные требования.....	242
§ 3. Окислители.....	243
§ 4. Органические и металлические горючие.....	246
Глава XIX Безгазовые составы	247
Глава XX Воспламенительные составы. Газогенераторные составы. Прочие виды составов.....	249
§ 1. Воспламенительные составы и предъявляемые к ним требования.....	249
§ 2. Воспламенительные составы для ракетных двигателей.....	251
§ 3. Газогенераторные составы.....	252
§ 4. Прочие виды составов.....	254
Глава XXI Применение пиротехнических составов в народном хозяйстве...	255
§1. Составы для получения химикатов.....	255
§ 2. Использование энергии пиротехнических составов.....	257

§ 3. Спичечные составы	260
§ 4. Фейерверочные составы.....	261
Глава XXII Основные технологии и оборудование пиротехнического производства.....	263
§ 1. Подготовка компанентов.....	265
§ 2. Приготовление составов.....	269
§ 3. Уплотнение составов.....	272
§ 4. Снаряжение и сборка изделий.....	275
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	276
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	278