

А. М. Коробков, А. В. Беляков, А. А. Хайруллина,  
Л. А. Кипрова, Р. А. Ильясов

## РАЗРАБОТКА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НА КСЕРОГЕЛЕ КРЕМНЕЗЕМА

Ключевые слова: ксерогель, пиротехнический состав.

В целях расширения компонентной базы пиротехнических составов предложено применение ксерогеля кремнезема в качестве окислителя и цветопламенной добавки. Проведена оптимизация трехкомпонентной системы: металлическое горючее – ксерогель – окислитель. Изучено влияние различных добавок на светотехнические характеристики пиротехнических составов на основе ксерогеля кремнезема. Приведены рецептуры осветительных и сигнальных составов на основе высушенного геля диоксида кремния.

Keywords: xerogel, pyrotechnic composition.

In order to expand the pyrotechnic component base proposed application xerogel of silica as an oxidizer and flame colorant. Carry out the optimization of a three-component system: metallic fuel - xerogel - oxidant. Studied the influence of different additives on lighting performance of pyrotechnic compositions on the basis of the xerogel of silica.

В настоящее время пиротехническая промышленность испытывает серьезные трудности в вопросах, связанных с сырьевой базой. В связи с этим актуальными на сегодняшний день являются два направления: поиск новых компонентов и разработка рецептур с их использованием, а также разработка новых технологий. В настоящее время ведутся разработки по использованию сульфатов /1/ и карбонатов /2/ в пиротехнических составах.

Известны работы по применению кремнийсодержащих компонентов в пиротехнике. Имеются сведения о применении в составах в качестве связующего кремнийорганических полимеров /3/, в качестве излучателя - оксида кремния /4/, кремнефтористого натрия, как цветопламенной добавки в фейерверочных составах желтого огня /5,6/. Активизировались направления по внедрению новых технологий, которые позволили бы улучшить специальный эффект, такие как модификация, гранулирование, золь-гель технология.

Исследуемый компонент представлял собой ксерогель, полученный отверждением жидкого натриевого стекла высаливающими добавками – нитратами щелочных металлов /7,8/. В ходе предварительных исследований было установлено оптимальное содержание нитрата натрия (нитрата калия) для получения технологичного геля, которое составило 10-25%.

Для исследования специальных характеристик была выбрана группа составов со следующим содержанием компонентов:

Нитрат щелочного металла:	10 – 25%
Жидкое натриевое стекло:	30 – 65%
Металлический порошок:	25 – 45 %

Пирозлементы готовились двумя способами. Первая группа образцов была приготовлена методом литья. В гель вводился металлический порошок, составы перемешивались, прессовались в оболочку 15 мм. После чего их сушили естественным путем в течение 6 дней. Второй способ – традиционный для пиротехники. Измельченный ксерогель перемешивался с окислителем и металлическим порошком, составы уплотнялись методом глухого прессования при давлении 1000 кгс/см<sup>2</sup> в картонную оболочку диаметром 15 мм, измерялась высота

образца, рассчитывался коэффициент уплотнения. Испытание образцов проводилось в вертикальной камере сжигания без обдува воздухом. При испытании определялись специальные светотехнические характеристики методом фотометрирования по ГОСТ 2389-70: сила света, удельная светосумма и время горения.

Образцы, приготовленные методом литья, не давали требуемого специального эффекта, горели неравномерно, происходило зашлаковывание фронта горения, что ухудшало зрелищный эффект. Поэтому в дальнейшем эта технология не применялась.

Образцы, приготовленные по традиционной технологии, хорошо воспламенялись. Для этих составов была проведена оптимизация по скорости горения, силе света и удельной светосумме с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе по пятой модели построения локальных симплексов. На рисунках 1-2 приведена оптимизация составов по скорости горения и удельной светосумме, в таблице 1 – оптимизация составов по силе света.

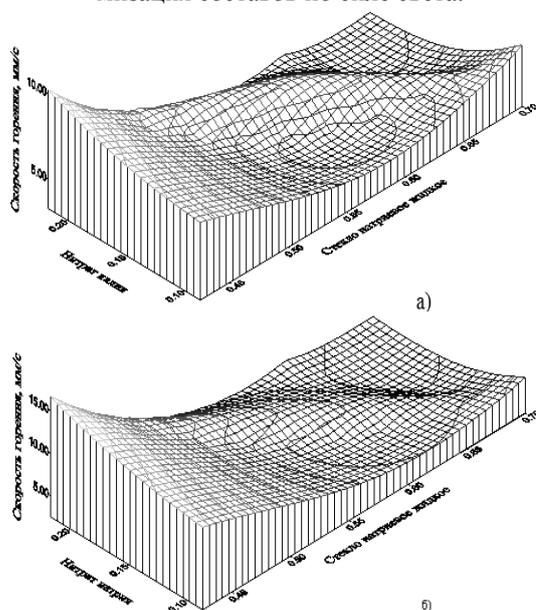
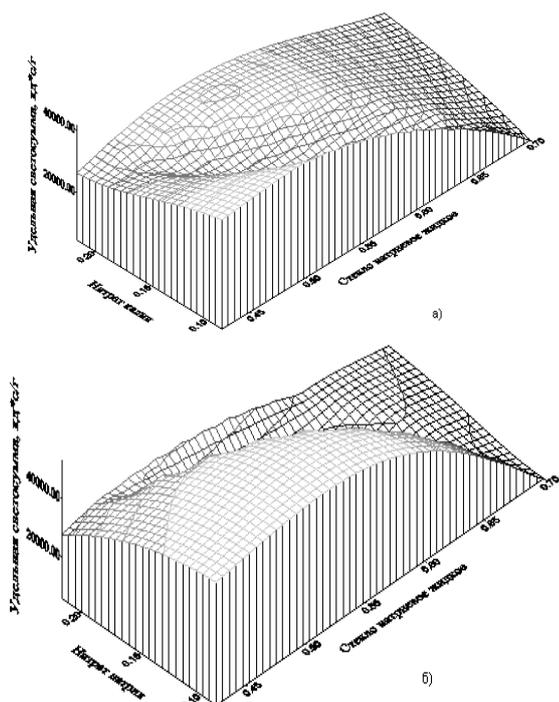


Рис. 1 – Оптимизация составов по скорости горения: а - нитрата калия; б - нитрата натрия



**Рис. 2 – Оптимизация составов по удельной светосумме: а - нитрата калия; б - нитрата натрия**

По результатам оптимизации, можно заметить, что максимальные значения силы света и удельной светосуммы можно достичь, изменяя содержание ЖНС от 35 до 55%. Зависимость скорости горения от содержания ксерогеля в обоих составах аналогична. Светотехнические характеристики составов на нитрате натрия выше составов на нитрате калия примерно в 2 раза. Максимальную скорость горения имели составы с 25%-ным содержанием геля.

**Таблица 1 – Оптимизация составов по силе света на основе ксерогеля**

МПФ, %	ЖНС, %	KNO <sub>3</sub> / NaNO <sub>3</sub>	Сила света, кД
25	65	10	11225,57
			12983,50
25	50	25	11251,15
			15983,10
45	30	25	83835,12
			138962,00
45	45	10	84769,40
			126303,60
25	57,5	17,5	11216,56
			12645,39
35	55	10	35014,85
			65077,17
35	40	25	44694,39
			79119,94
45	37,5	7,5	103564,70
			153903,10
35	47,5	7,5	45513,08
			66786,49
30	50	0	27444,11
			25737,18
40	45	5	88476,85
			173262,40

Экспериментально показано, что с увеличением содержания ЖНС в ксерогеле скорость горения составов увеличивалась. Оптимальное соотношение между ЖНС и нитратом составило 50:50, при этом скорость горения составов близка к штатной и составила 5-8 мм/сек.

Изучив полученные экспериментальным путем данные, можно сделать следующие рекомендации по соотношению компонентов в составе:

Нитрат натрия 17,5-20%;  
ЖНС 37,5-50%;  
Магний 35-45%.

Высушенный гель, представляющий собой твердую трудно разрушаемую массу, перед введением в состав подвергался измельчению, что сопровождалось большими энергозатратами. Для облегчения процесса измельчения в гель вводились разрыхляющие добавки: сульфат кальция, карбонат кальция, карбонат стронция.

Добавки вводились в состав в количестве 5% сверх 100%. Сушка гелей производилась в печи при температуре 80-90°C в течение 2,5 часов, после чего полученные ксерогели легко измельчались вручную.

Введение данных технологических добавок способствовало снижению скорости горения составов с 6-11 мм/с до 4-6 мм/с. Сила света составов понижалась незначительно (на 10%), при этом удельная светосумма находилась на уровне штатного состава и составила 81 кДж\*с/г. Из литературных источников известно, что ПАМ менее чувствителен в щелочной среде, на основании этого была произведена замена металлического горючего с МПФ на ПАМ. В качестве добавки был выбран сульфат кальция, на основании ранее полученных данных. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Сравнительные характеристики составов на отвержденном ксерогеле и штатных составов**

Шифр состава	Содержание компонентов%	Скорость горения, мм/с	Сила света, кД	Уд светосумма, кД*с/г
ПАМ-3	5	2,79	75000	86000
Нитрат натрия	2,75			
ЖНС	2,25			
Сульфат кальция				
Ш-1		1,74	55088,24	88471,7
Ш-2		2,05	72816,79	106531

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность использования ксерогеля кремнезема в качестве компонента пиротехнических составов.

Особенность технологического процесса приготовления составов заключается в переводе геля в ксерогель путем введения в ЖНС нитратов щелочных металлов, и использовании в качестве добавок, улучшающих технологические свойства гелей, карбонатов и сульфатов металлов, с дальнейшим измельчением ксерогеля и применением его в качестве компонента пиротехнического состава.

Предложена рецептура пиротехнического состава на основе ксерогеля кремнезема. Применение ЖНС позволило существенно (до 40%) снизить содержание нитрата натрия и нитрата калия в составе. Изучено влияние добавок на скорость горения и светотехнические характеристики составов. Показано, что жидкое натриевое стекло является перспективным компонентом. По результатам исследования рекомендована следующая рецептура пиротехнического состава (% масс.):

ПАМ-3	– 30-40%
ЖНС	– 35-45%
Нитрат натрия	– 20-25%
Сульфат кальция	– 5%

Сравнение с характеристиками штатного состава показало, что светотехнические характеристики предложенного состава находятся на уровне штатного.

### Литература

1. Михайлов С.В., Коробков А.М., Белов Е.Г. и др. Разработка композиционных материалов на основе суль-

фатов кальция и бария // Вестник технологического университета. - 1999 г. - №1.

2. Белов Е.Г., Коробков А.М., Гришкина С.Б., Михайлов С.В. Исследование процесса горения металлизированных конденсированных гетерогенных систем с использованием сульфатов и карбонатов металлов // Вестник технологического университета. - 2009 г. - №1. С. 79-85.
3. Protection of magnesium fuels from degradation the reactivity of the magnesium surfact. T.T. Griffiths, S. Affrossman, K.McKinnell // Proceedings of the 9th Pyrotechnics seminar, Moscow, Russia, 1997. pp 838 - 836.
4. K.J. Smit, Leo V. de Yong, R. Gray Time resolved ftr spectroscopy of silicon based pyrotechnics / Proceedings of the 9th Pyrotechnics seminar, Moscow, Russia, 1997. pp 838 - 836.
5. А.В. Беляков, Г.С. Батунова, Л.А. Кипрова Фейерверочные составы на основе силикатов Тезисы докладов научной сессии КГТУ. Казань.: КГТУ, 2008, с.
6. Беляков А.В., Хацринов А.И., Батунова Г.С., Кипрова Л.А., Яренкова Е.В. Разработка и оптимизация фейерверочных составов на основе силикатов Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 464 с.
7. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч.1. – 416 с., ил.
8. Агафонов Г.И., Безгузикова И.А., Ицко Э.Ф. Силикатные лакокрасочные материалы. Химическая промышленность. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 458с.

© **А. М. Коробков** – д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, haritonova@kstu.ru; **А. В. Беляков** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, albelyakov@mail.ru; **А. А. Хайруллина** – асс. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ, anna\_alexs@mail.ru; **Л. А. Кипрова** – доц. каф. технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов КНИТУ. **Р. А. Ильясов** – магистрант КНИТУ.