УДК 662.111

ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

В. Р. Закусило, канд. техн. наук, А. А. Ефименко, асп., Р. В. Закусило, канд. техн. наук (Шосткинский институт Сумского госуниверситета), О. В. Слесарева, инж. (ГосНИИХП, Шостка)

Наведено результати досліджень по розробленню рецептури і технології виготовлення піротехнічних нагрівачів (ПН) для термічних джерел струму. Досліджено фізико-хімічні характеристики ПН. Розроблені ПН у вигляді аркушів різної товщини є універсальним матеріалом для використання у термобатареях будь-яких габаритів.

Ключові слова: піротехнічні нагрівачі, цирконій, хромат барію, скловолокно, армуючий каркас, теплота горіння, швидкість горіння.

Приведены результаты исследований по разработке рецептуры и технологии изготовления пиротехнических нагревателей (ПН) для термических источников тока. Исследованы физико-химические характеристики ПН. Разработанные ПН в виде листов различной толщины являются универсальным материалом для использования в термобатареях любых габаритов.

Ключевые слова: пиротехнические нагреватели, цирконий, хромат бария, стекловолокно, армирующий каркас, теплота горения, скорость горения.

Study results on the development of formulations and manufacturing techniques of pyrotechnic heaters for thermal power sources are represented. The physicochemical characteristics of the pyrotechnic heaters are studied. The developed pyrotechnic heaters in the form of different thickness sheets are versatile materials for use in thermobatteries of various sizes.

Key words: pyrotechnic heaters, zirconium, barium chromate, fiberglass, reinforcing cage, heat of combustion, combustion rate.

Интенсивное развитие ракетной техники, вооружения и боеприпасов ставит перед разработчиками актуальную и сложную техническую задачу создания быстродействующих малогабаритных автономных источников тока для питания бортовых систем космических объектов и устройств управления, поиска, слежения и наведения на цель высокоточного оружия [1]. Для этих целей были разработаны термические источники тока (ТИТ) с твердым электролитом [2]. С целью вывода ТИТ на рабочий режим потребовалась разработка тонкослойных пиротехнических нагревателей (ПН), обеспечивающих при сгорании быстрый разогрев и расплавление твердого электролита и вывод ТИТ на рабочий режим.

Для изготовления ПН применяют пиротехнические безгазовые составы. Обычно в качестве горючих в безгазовых составах ПН применяют высокодисперсные порошки титана, циркония и его сплавов, ниобия, металлов средней калорийности: марганца, хрома, вольфрама, а также порошки бора и кремния [3, 4]. В качестве окислителей в ранних патентах указываются оксиды свинца – Pb_3O_4 и PbO_2, перхлорат калия, хроматы бария или свинца.

Существующие ПН представляют собой твердую круглую пластину, сплошную или с центральным отверстием [5]. Для разных типов ТИТ

необходимо изготавливать ПН с различными геометрическими размерами. Так, наружный диаметр существующих ПН изменяется от 10 до 120 мм, толщина – от 0,3 до 2,0 мм, масса – от 0,05 до 10 г. Необходима технология разработки универсальных ПН, которые могли бы применяться в ТИТ различных геометрических размеров. Эта проблема может быть решена путем создания ПН в виде гибких пиротехнических листов, способных скручиваться в рулоны практически любого диаметра. Такими рулонами в виде трубок или стержней можно снаряжать химические источники тока любых геометрических размеров. Поэтому проблема получения гибких ПН в виде пиротехнических листов является актуальной. В результате анализа литературных данных [6] для получения ПН была выбрана технология бумажного производства.

Нами для исследований выбран в качестве горючего порошок циркония, а в качестве окислителя хромат бария.

Порошок циркония Zr – металл серебристо-белого цвета с характерным блеском, в химически чистом виде исключительно ковок и пластичен. Цирконий, выделенный из соединений, в зависимости от способа получения, представляет собой либо серую губку, либо серо-черный порошок [7, 8]. Порошок циркония (натриетермический и кальциетермический) относится к высококалорийным горючим [3, 8]. Содержание влаги в цирконии при транспортировке обычно составляет 14–15 %. Это связано с тем, что высушенный порошок циркония может воспламеняться на воздухе, поэтому поступает потребителю в увлажненном состоянии. При хранении порошок может увлажняться до 0,9 %. Порошок циркония отличается высокой коррозионной стойкостью, практически не окисляется водой. Плотность циркония 6,45 г/см^3, температура плавления 1860 °, температура кипения 3580 °С. Температура воспламенения порошка на воздухе – 180–200 °С.

Хромат бария $BaCrO_4$ – желтый высокодисперсный порошок с размером частиц от 1 до 10 мкм [9]. Плотность – 4,5 г/см^3. Хромат бария обладает очень низкой растворимостью в воде (0,0003 %). Плавится при температуре выше 1000 °С, при дальнейшем нагреве происходит разложение. Теплота образования хромата бария 341 ккал/моль, процент активного кислорода 9,5 %.

Рассмотрим реакцию горения порошка циркония с хроматом бария:

$$3Zr + 4BaCrO_4 = 3ZrO_2 + 4BaO + 2Cr_2O_3.$$

Из уравнения видно, что при сгорании состава выделяются твердые и тугоплавкие оксиды металлов. Стехиометрическое соотношение компонентов составляет: Zr = 21,3 %, $BaCrO_4$ = 78,7 %.

Для улучшения прочности пиронагревателей необходимо применять связующие, из которых наибольший интерес представляют нитраты целлюлозы – коллоксилины [10], которые являются энергетическим компонентом и обеспечивают хорошее воспламенение и горение пиронагревателей. Содержание азота в коллоксилинах 11,89–12,26 % (190–196 мл NO на 1 г). Лаковый коллоксилин ПСВ (полусекундной вязкости) содержит 12,2 % азота и при невысокой вязкости представляет интерес для получения составов ПН.

Однако применение коллоксилина в ПН количественно ограничено в связи с возрастанием газовыделения при сгорании пиронагревателей.

Учитывая противоречия между прочностью пиротехнических составов и отсутствием газообразования, необходимо применять связующее-подложку, которое должно быть термостойким, не сгорать при выводе термобатареи на рабочий режим и не образовывать газообразных продуктов. Введение в состав волокнистых связующих позволит придать изделию следующие качества: эластичность, гибкость, меньший разброс по тепловыделению и времени сгорания. Одним из таких неорганических волокнистых связующих является асбест, который ранее применяли при изготовлении ПН. Однако асбест является канцерогенным материалом, запрещаемым к применению. Наиболее предпочтительным материалом для ПН является стекловолокно.

В качестве армирующего наполнителя выбрано стекловолокно с толщиной мононити 2…3 мкм, а в качестве армирующего каркаса – стеклополотно в виде листов толщиной 0,05 мм. В результате проведенных исследований для придания пиронагревателям заданной эластичности и гибкости было решено применять при их изготовлении стекловолокно в виде армирующего каркаса (стеклополотно) и в виде распушенных мононитей.

Для увеличения гибкости при скручивании ПН выбран полиакриламид. Полиакриламид $[–CH_2–CH(CONH_2)–]_n$ – карбоцепной полимер с молекулярной массой 500000 и выше – порошок белого цвета или высоковязкий 6 %-ный водный раствор без запаха. Полиакриламид обеспечивает высокую эластичность пиронагревателей. Полиакриламид растворим в воде и формамиде, не растворим в этаноле, ацетоне и метаноле. Температура размягчения полиакриламида около 180 °С. Нагревание при температуре выше 100 °С приводит к выделению аммиака и образованию в макромолекуле трехмерных структур. В водных растворах полиакриламид постепенно гидролизуется до аммониевой соли полиакриловой кислоты. Полиакриламид относится к малотоксичным продуктам. В сухом виде пожароопасен, при попадании на кожу возможно раздражение, поэтому в качестве пластификатора исследовали водный раствор полиакриламида.

В результате проведенных исследований по выбору концентрации раствора полиакриламида был выбран 0,3 %-ный раствор полиакриламида в воде. Раствор такой концентрации не густой и хорошо смешивается с остальными компонентами смеси.

Подготовка компонентов для изготовления образцов ПН включает следующие операции: сушка, измельчение, просеивание, приготовление нитроцеллюлозного лака.

Горючее и окислитель сушили в три стадии:

I стадия – температура 50–55 °С – 1,5…2,0 ч;

II стадия – температура 60–70 °С – 2…3 ч;

III стадия – температура 80 °С – 2,5…3,0 ч.

Для тонкого измельчения окислителя (хромата бария) применяли шаровую мельницу с фарфоровыми шарами.

Горючее – порошок циркония – не измельчали, поскольку применяли порошок заданной дисперсности. Просеивание предварительно измельченного

хромата бария, а также порошка циркония проводили через сито № 005 с размером стороны ячейки в свету 50 мкм.

Для приготовления лака использовали коллоксилин марки ПСВ (лаковый полусекундной вязкости). При отработке технологии получения пиротехнического состава опытным путем установили, что необходимо использовать 2 %-ный раствор коллоксилина в спирто-ацетоновой смеси (1:3).

Процесс изготовления образцов ПН (по аналогии с изготовлением бумаги) включает следующие операции:

дозирование сухих компонентов;

смешение сухих компонентов;

приготовление суспензии пиротехнического состава в воде;

добавление раствора коллоксилина;

добавление водного раствора полиакриламида;

отлив и формование полотна (листа) пиротехнических нагревателей заданных размеров на сетке фильтра с фильтрацией при помощи вакуум-насоса;

обработка полотна коллоксилиновым лаком;

сушка;

отделка листов ПН.

Технологическая схема изготовления пиронагревателей представлена в виде блок-схемы на рис. 1.

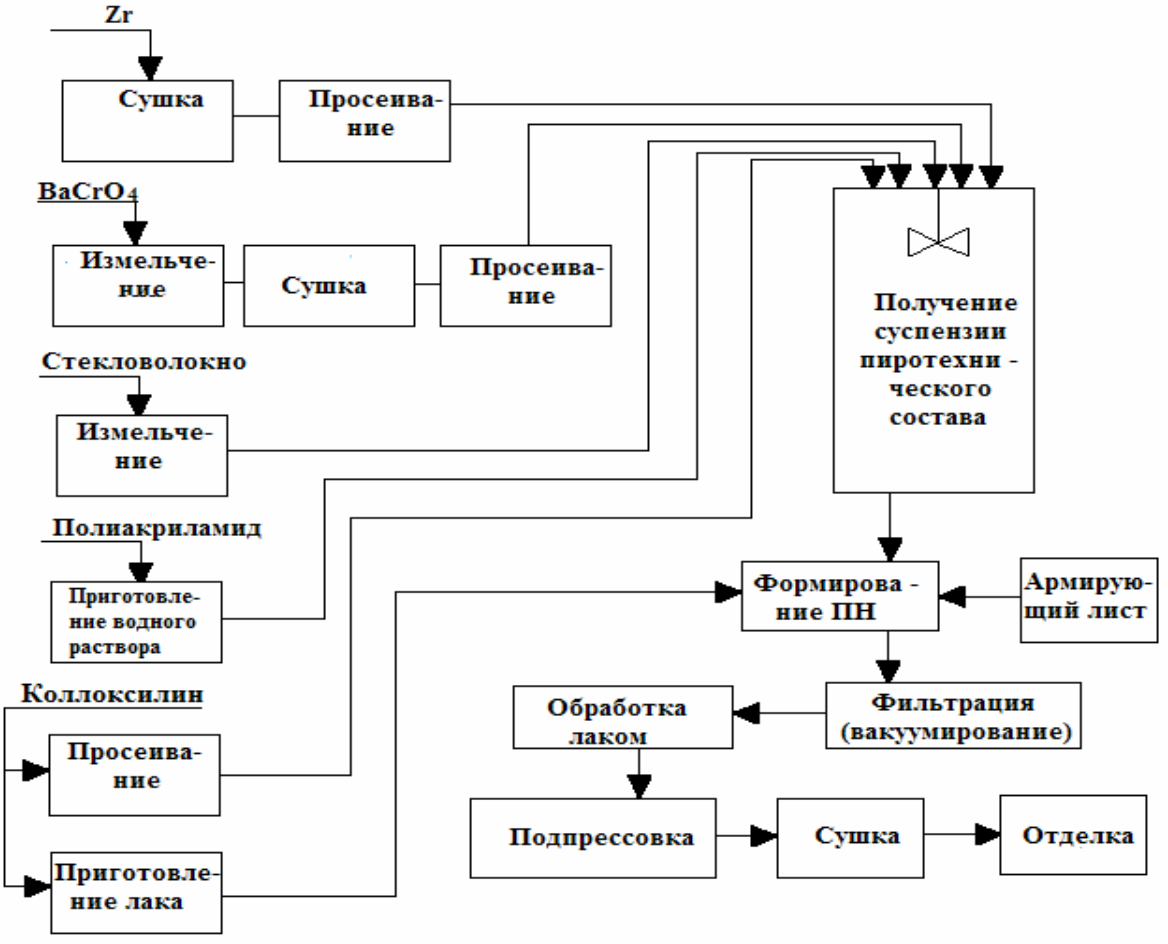

Рис. 1. Блок-схема изготовления пиротехнических нагревателей

При формовании пиротехнических нагревателей применяли распушенное стекловолокно, добавляя его в состав, и в виде листа-подложки толщиной 50 мкм, используя его в качестве армирующего каркаса для обеспечения необходимой гибкости и прочности ПН.

Формование ПН проводили на сетке фильтровальной воронки. Для отлива ПН на фильтрующую воронку укладывали армирующий каркас из полотна стекловолокна, выливали подготовленную водную суспензию состава на фильтрующую воронку и отфильтровывали воду при помощи вакуум-насоса. Количество слоев асбестового полотна и количество наливов водной суспензии состава регулировали, что позволило получать толщину листов от 0,3 до 2 мм. Сушку полученных ПН проводили при температуре от 50 до 80 °С до содержания влаги не более 0,2 %.

В лабораторных условиях изготовлены образцы пиротехнической бумаги ПН по вышеописанной технологии и проведены исследования их характеристик: плотности, теплоты сгорания, скорости горения.

Определение плотности образцов проводили объемно-весовым методом.

Для определения скорости горения изделий применяли метод перегорающих проволочек. Методика основана на измерении времени прохождения фронта горения выбранной базы пиротехнического состава при помощи частотомера Ч3-64.

Теплоту сгорания ПН определяли в соответствии с ОСТ 2401-88 на калориметре марки В-08МА. По результатам исследования теплоты сгорания полученных образцов ПН и скорости горения в зависимости от содержания в них циркония получены данные, представленные на рис. 2.

а *б*

Рис. 2. Зависимость теплоты сгорания (*а*) и скорости горения (*б*) пиротехнических нагревателей от содержания циркония

Проведены исследования зависимости теплоты сгорания и скорости горения полученных образцов ПН в зависимости от содержания в них циркония. Результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что регулированием содержание циркония и, соответственно, хромата бария можно получать требуемую теплоту сгорания и

скорость горения ПН. Для быстрого вывода термических источников тока на рабочий режим требуется максимальная скорость горения ПН, которую можно достичь при содержании порошка циркония около 50 %.

Количество горючего и окислителя, которое может вводиться в ПН, определяется приведенными данными по теплоте сгорания и скорости горения. При отработке технологии изготовления пиронагревателей определено содержание вспомогательных компонентов, обеспечивающих требуемые характеристики ПН. В таблице представлены данные по назначению основных и вспомогательных компонентов и их возможному содержанию в составе ПН.

Содержание и назначение компонентов в пиротехнических нагревателях

Название компонентов	Содержание, %	Назначение компонентов
Цирконий	30…50	горючее
Хромат бария	70…50	окислитель
Коллоксилин	2,1 сверх 100 %	связующее
Полиакриламид	1,0…1,3 сверх 100 %	связующее
Стекловолокно	5,0…11,0 сверх 100 %	армирующий каркас: 3…8 % в виде листа-подложки, 2…3 % в состав в распушенном виде

Для определения количества газов, выделяющихся при сгорании пиротехнических нагревателей, применяли манометрический метод.

В манометрическом приборе объемом 24 $см^3$ сжигали поочередно пироксилиновый порох и образец ПН массой соответственно по 5,28 г. В качестве воспламенителя применяли дымный порох массой 1 г. При сжигании образцов с помощью осциллографа записывали кривые давления $P = f(t)$. Давление газов при сжигании пироксилинового пороха составило 2980 $кг/см^2$, при сжигании ПН – 110 $кг/см^2$.

Объем газообразных продуктов при сжигании 1 кг пироксилинового пороха известен и составляет 900 л. Тогда объем газообразных продуктов при сгорании 5,28 г пироксилинового пороха составит:

$$\frac{1000\ г \times 900\ л}{5{,}28\ г} = 4{,}75\ л.$$

Известно, что при сжигании 5,28 г теплоизоляционной бумаги давление газообразных продуктов составило 110 $кг/см^2$, тогда объем газообразных продуктов составит:

$$\frac{4{,}75\ л \times 110\ кг/см^2}{2980\ кг/см^2} = 0{,}175\ л.$$

Тогда газовыделение при сгорании 1 г пиротехнической бумаги составит 0,033 $дм^3/г$ (0,175 $дм^3$ разделить на 5,28 г).

Получены следующие физико-химические характеристики ПН в зависимости от содержания циркония в составе:

скорость горения – более 30…80 см/с;

теплота сгорания – 380…460 ккал/кг;

плотность – 1,56 г/см^3;

газообразование – 0,033 дм^3/г;

толщина – 0,27…2 мм;

гибкость – минимальный радиус изгиба 2 мм.

удельное объемное сопротивление 10^{12} Ом·м (электрическая проводимость до и после сгорания (шлак) отсутствует).

Пиротехнические нагреватели получают в виде листового гибкого материала (подобного листам обыкновенной бумаги) заданной технологией толщины. Технология изготовления ПН обеспечивает получение листов требуемых размеров и характеристик. ПН можно сворачивать в рулон с диаметром до 2 мм без разрушений и трещин, что обеспечивает возможность их применения в термобатареях различных размеров в виде стержней, трубок требуемых диаметров, длины и массы. ПН являются универсальным материалом для термобатарей различных габаритов, поэтому изготовление большого количества типоразмеров ПН не требуется.

1. *Вспомогательные системы* ракетно-космической техники / Пер. с англ. под ред. И. В. Тишунина. – М.: «Мир», 1970.

2. *Patent USA* 2002/0041173 Al. Method of recharging a pyrotechnically actuated thermal battery / Pub. Date: 11.04.02.

3. *Шидловский А. А.* Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М.: Машиностроение, 1973. – 321 с.

4. *Ellern H.* Militaria. Civilian Pyrotechnics. – N.-Y, 1968.

5. *Взрывчатые вещества*, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период: Люди. Наука. Производство. – 2-е изд. – М.; СПб.: Гуманистика, 2002. – 936 с.

6. *Баранов Н.А.* Технология и оборудование бумажного производства / Н. А. Баранов, Д. С. Добровольский. – М.: Лесная промышленность, 1966.

7. *ТУ У 48-4-234-84.* Порошок циркония кальциетермический. Технические условия.

8. *Горовой В. Р.* Производство пиротехнических составов и средств/ В. Р. Горовой, Н. А. Бильдюкевич, В. П. Чулков. – М.: Машиностроение, 1982. – 175 с.

9. *Силин Н. А.* Окислители гетерогенных конденсированных систем/ Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Н. И.Зарипов. – М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.

10. *Гиндич В. И.* Производство нитратов целлюлозы / В. И. Гиндич, Л. В.Забелин, Г. Н. Марченко. – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 360 с.

Надійшла до редакції 1.05.2012 р.
Рекомендовано до друку докт. техн. наук В. С. Прокопенком