

## Tehnologije izrade pirotehničkih smeša Mg/PTFE/fluorel

Mr Dragoslav Negoicić, dipl. inž.<sup>1)</sup>  
Branko Živojinović, dipl. inž.<sup>1)</sup>

Prikazane su dve osnovne i jedna modifikovana tehnologija izrade pirotehničkih smeša Mg/PTFE/fluorel. Analiziran je uticaj primenjenih tehnologija na stepen pokrivenosti Mg čestica i sadržaj fluorela u smeši, kao i na funkcionalne karakteristike dobijenih uzoraka za ispitivanje. Takođe je prikazan uticaj temperature na kompresibilnost otpreska.

*Ključne reči:* pirotehničke smeše, tehnologija izrade, magnezijum, PTFE, fluorel, viton A.

### Uvod

**P**IROTEHNIČKE smeše, koje se u različitim sredstvima upotrebljavaju radi postizanja specijalnih efekata, predstavljaju mehaničke mešavine dveju ili više komponenata, najčešće u obliku finih prahova određene granulacije. Osim goriva i oksidansa, koji čine osnovne funkcionalne komponente, u pirotehničke smeše se često uključuju razni dodaci koji služe za povećavanje efikasnosti. Sem retkih izuzetaka, kao što su fotofleš smeše, skoro sve pirotehničke smeše sadrže veću ili manju količinu veziva. Vezivo se smešama dodaje radi sprečavanja raslojavanja, da bi se smeše mogle granulirati i lakše presovati, radi povećanja stabilnosti smeša.

U novije vreme se sve više koriste pirotehničke smeše na bazi politetrafluoretilena (PTFE) kao oksidansa [1-4] i magnezijuma kao goriva. Kao vezivo najčešće se koristi viton A (trgovački naziv za američko tržište), odnosno fluorel (trgovački naziv za evropsko tržište) koji je po svom hemijskom sastavu kopolimer heksafluorpropilena i viniliden-fluorida.

Pirotehničke smeše Mg/PTFE/fluorel su relativno novi pirotehnički sastavi koji se u svetu sve više koriste za pripaljivanje čvrstih raketnih goriva [5-7]. Smeše Mg/PTFE/fluorel karakteriše niz pogodnosti:

- visoki energetska sadržaj,
- niska higroskopnost,
- visok stepen bezbednosti pri izradi i rukovanju,
- mala zavisnost brzine gorenja od temperature i pritiska,
- laka izrada granula i tableta,
- stabilno gorenje na niskim pritiscima i
- odlične mehaničke karakteristike otpresaka.

Tehnologija izrade pirotehničkih smeša na bazi Mg/PTFE/fluorel je jednostavna i slična tehnologijama izrade drugih pirotehničkih smeša, mada se tehnološki postupci izrade donekle razlikuju.

Namena ovog rada je da prezentira dve tehnologije koje se koriste u izradi ovih smeša i da se prikaže kvalitet pirotehničkih smeša proizvedenih ovim tehnologijama, kao i uticaj načina presovanja na kompresibilnost otpreska.

### Tehnološki postupci izrade smeša Mg/PTFE/fluorel

Faze tehnoloških postupaka koji su korišćeni za izradu smeša Mg/PTFE/fluorel date su u tabeli 1.

**Tabela 1.** Faze rada pri izradi smeša Mg/PTFE/fluorel

	Tehnološki postupak I	Tehnološki postupak II
1	Suva homogenizacija Mg i PTFE prahova	
2	Rastvaranje fluorela u acetonu (20 do 25% rastvor)	
3	Dodavanje suvo homogenizovane smeše Mg i PTFE rastvoru fluorela u acetonu	
4	-	Dodavanje n-heksana smeši čime se vrši precipitacija fluorela (dodaje se 3 do 4 puta veća količina n-heksana u odnosu na rastvor fluorela u acetonu)
5	-	Dekantacija smeše heksan-aceton
6	Prosušivanje smeše do stanja pogodnog za zrnčanje	
7	Zrnčanje smeše	
8	Sušenje smeše	
9	Pakovanje	

Pojedine faze rada nisu detaljno objašnjene, pošto su opšte poznate. Objašnjene su samo one faze u kojima se ove dve tehnologije razlikuju.

Kao što se vidi iz tabele 1, tehnološki postupak I se razlikuje od tehnološkog postupka II u tome što se oblaganje čestica Mg i PTFE u tehnologiji II vršilo precipitacijom fluorela iz acetona dodavanjem n-heksana. Dodavanjem n-heksana smeši formirala se smeša aceton - n-heksan, pri čemu se fluorel koji je nerastvorljiv u n-heksanu izdvajao i taložio na česticama Mg i PTFE. Kod tehnologije I izdvajanje fluorela iz rastvora se vršilo isparavanjem acetona. U eksperimentalnom delu ovog rada izrađene su smeše ovim tehnologijama radi upoređivanja kvaliteta dobijenih pirotehničkih smeša.

### Eksperimentalni deo

Osnovna razlika između dve navedene tehnologije (I i II)

<sup>1)</sup> Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

je u načinu nanošenja veziva na čestice suve smeše. Da bi se utvrdilo koja tehnologija daje bolji kvalitet smeše, izvršeno je merenje stepena pokrivenosti čestica i merenje sadržaja veziva u različitim delovima šarže, odnosno homogenost rasporeda veziva u smeši.

#### Stepen pokrivenosti čestica Mg fluorelom

Stepen pokrivenosti čestica Mg određivan je korišćenjem elektronskog mikroskopa i to bez dodavanja PTFE, pošto PTFE kao nemetal ometa sam proces merenja. Za ova merenja pripremljeni su uzorci prema obe tehnologije sledećeg sastava:

Mg ..... 95 %  
fluorel ..... 5 %

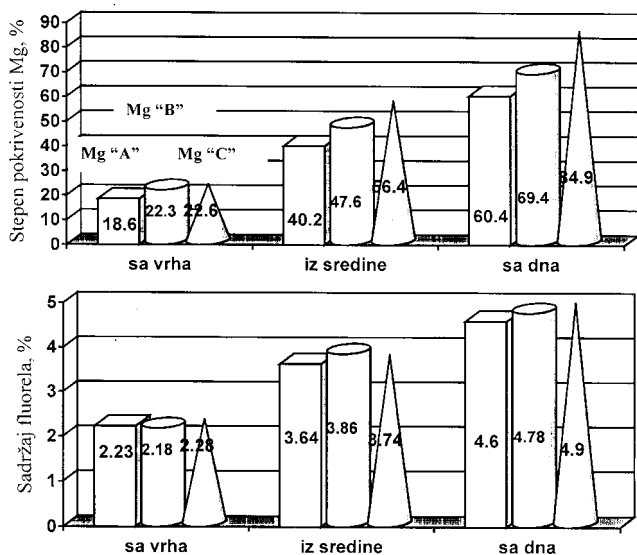
Za izradu smeša korišćen je Mg:

- Mg "A" srednjeg prečnika čestica 235,9 µm,
- Mg "B" srednjeg prečnika čestica 104,9 µm i
- Mg "C" srednjeg prečnika čestica 48,9 µm.

Uzorci izrađeni prema tehnologiji I pripremani su umešavanjem Mg u rastvor fluorela u acetonu. Tako dobijena smeša je ostavljena na sobnoj temperaturi, u pogodnoj posudi, do potpunog otparavanja acetona. Od tako dobijene smeše uzimani su uzorci s vrha, iz sredine i dna smeše i na njima je određivan stepen pokrivenosti i sadržaj fluorela. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 2 i na sl.1.

**Tabela 2.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji I

Vrsta Mg	Uzorak uzet	Stepen pokrivenosti, %	Sadržaj fluorela, %
Mg "A"	s vrha	18,6	2,23
	iz sredine	40,2	3,64
	s dna	60,4	4,96
Mg "B"	s vrha	22,3	2,18
	iz sredine	47,6	3,86
	s dna	69,4	4,78
Mg "C"	s vrha	22,6	2,28
	iz sredine	56,4	3,74
	s dna	84,9	4,90

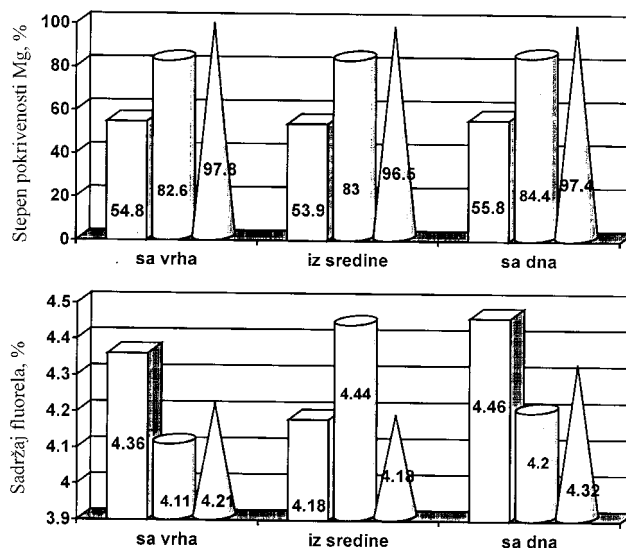


**Slika 1.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji I

Uzorci izrađeni prema tehnologiji II pripremani su u fazama, kako je to navedeno u tabeli 1. Način otparavanja acetona i uzimanje uzoraka su bili istovetni kao u tehnologiji I. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 3 i na sl.2.

**Tabela 3.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji II

Vrsta Mg	Uzorak uzet	Stepen pokrivenosti, %	Sadržaj fluorela, %
Mg "A"	s vrha	54,8	4,11
	iz sredine	53,9	4,09
	s dna	55,8	4,32
Mg "B"	s vrha	82,6	4,06
	iz sredine	83,0	4,05
	s dna	84,4	4,09
Mg "C"	s vrha	97,8	4,10
	iz sredine	96,5	3,95
	s dna	97,4	4,04



**Slika 2.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji II

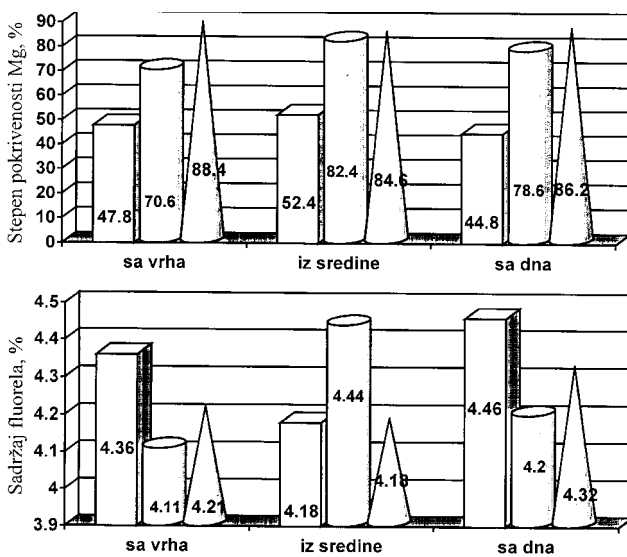
Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da je nanošenje veziva na čestice Mg ravnomernije kod uzoraka izrađenih prema tehnologiji II, odnosno da mesto uzimanja uzorka nije od bitnog uticaja. Takođe, zapaža se da bez obzira na primenjenu tehnologiju izrade, uzorci uzeti s dna uzorka imaju veći stepen pokrivenosti Mg vezivom. Pojava se objašnjava činjenicom da nije vršeno mešanje smeše Mg i rastvora fluorela u toku procesa otparavanja acetona. Uočeno je da stepen pokrivenosti zavisi od granulacije primenjenog Mg, odnosno što je finija granulacija to je stepen pokrivenosti veći i obratno. Ova pojava se objašnjava činjenicom da su sitnije čestice Mg približno sferičnog oblika, dok su krupnije čestice nepravilnog oblika, a time i nepogodnije za ravnomerno prekrivanje. Zapaženo je da izvestan deo veziva ne ulazi u sastav smeše, već se prvenstveno izdvaja na dnu posude (tehnologija I) ili na zidovima posude (tehnologija II).

Da bi se smanjio uticaj neravnomernog taloženja fluorela iz rastvora acetona, pripremljeni su novi uzorci prema

tehnologiji I, ali su neprekidno mešani u toku otparavanja acetona. Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 4 i na sl.3.

**Tabela 4.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji I uz neprekidno mešanje

Vrsta Mg	Uzorak uzet	Stepen pokrivenosti, %	Sadržaj fluorela, %
Mg "A"	s vrha	47,8	4,36
	iz sredine	52,4	4,18
	s dna	44,8	4,46
Mg "B"	s vrha	70,6	4,11
	iz sredine	82,4	4,44
	s dna	78,6	4,20
Mg "C"	s vrha	88,4	4,21
	iz sredine	84,6	4,18
	s dna	86,2	4,32



**Slika 3.** Stepen pokrivenosti Mg i sadržaj fluorela u uzorcima izrađenim prema tehnologiji I uz neprestano mešanje

Na ovaj način dobija se znatno homogeniji stepen pokrivenosti, ali je on i dalje manji nego kod uzoraka dobijenih tehnologijom II. Sadržaj veziva je ujednačen i veći nego kod uzoraka izrađenih prema tehnologiji II, što znači da se na ovaj način manja količina veziva taloži po zidovima posude, a što je potpomognuto stalnim mešanjem i mehaničkim skidanjem naslaga. Mehanički skinute naslage se umešavaju u smešu što doprinosi dodatnom povećanju kako stepena pokrivenosti tako i sadržaju fluorela u smeši.

#### Uticaj primenjene tehnologije na sadržaj fluorela u smeši

Ispitivana je smeša sastava:

Mg "C" ..... 47,5 %  
 PTFE..... 47,5 %  
 fluorel ..... 5,0 %

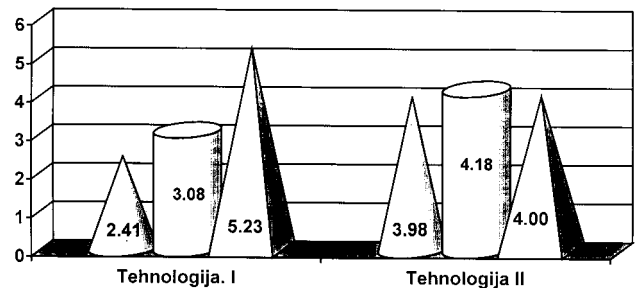
a urađeni su uzorci za ispitivanje na isti način kao i pri određivanju stepena pokrivenosti Mg vezivom. Uzorci su uzimani s vrha, iz sredine i s dna posude.

Rezultati ispitivanja prikazani su u tabeli 5 i na sl.4.

**Tabela 5.** Sadržaj fluorela u smešama izrađenim prema tehnologiji I i II

Uzorak uzet	Sadržaj fluorela, %
-------------	---------------------

	Tehnologija I	Tehnologija II
s vrha	2,41	3,98
iz sredine	3,08	4,18
s dna	5,23	4,00



**Slika 4.** Sadržaj fluorela u smešama izrađenim prema tehnologiji I i II

Dobijeni rezultati su slični rezultatima koji su dobijeni pri određivanju sadržaja fluorela kada je u smeši figurisao samo Mg. Takođe se uočava da se neiskorišćeni fluorel (tehnologija I) prvenstveno izdvaja na dnu posude, dok se prema tehnologiji II izdvaja na zidovima posude. Iako je homogenost smeše po tehnologiji II bolja, pri praktičnoj primeni treba uzeti u obzir da je sadržaj fluorela realno manji nego što je to sastavom predviđeno.

Da bi se poboljšala homogenost smeše, urađena su dodatna ispitivanja uzoraka izrađenih prema tehnologiji I, tako što je otparavanje acetona vršeno uz neprekidno mešanje. Rezultati ispitivanja su pokazali da je tako dobijena smeša homogena, odnosno da je sadržaj fluorela bio  $4,40 \pm \pm 0,30$  % što je veći sadržaj nego što je to dobijeno prema tehnologiji II. Imajući u vidu da je sadržaj veziva homogen, a da je ova tehnologija jednostavnija za primenu od tehnologije II, ona je našla primenu u izradi pripalnih smeša Mg/PTFE/fluorel, bez obzira što je stepen pokrivenosti čestica nešto niži nego prema tehnologiji II.

U tabeli 6 prikazani su statistički obrađeni rezultati ispitivanja funkcionalnih karakteristika za smeše izrađene prema tehnologiji I uz neprestano mešanje i prema tehnologiji II. Srednja vrednost (aritmetička sredina) je izračunata iz najmanje deset merenja.

**Tabela 6.** Uticaj tehnologija izrade na funkcionalne karakteristike

Karakteristika	Srednja vrednost		Standardna devijacija		Koefficient varijacije [13], %	
	I	II	I	II	I	II
Vreme kašnjenja, ms	32,8	35,6	0,92	1,56	2,80	4,38
Vreme gorenja u rastresitom stanju, ms	27,6	27,0	1,1	0,32	3,99	1,18
Maksimalni pritisak, bar	28,2	28,5	0,14	0,11	0,50	0,39
Toplotni potencijal, J/g	8056	8021	54,6	2,0	0,68	0,02
Temperatura paljenja, °C	495	498	12,8	10,0	2,59	2,01
Brzina gorenja u presovanom stanju, mm/s	1,23	1,25	0,018	0,016	1,46	1,28

Razmatrane su dobijene vrednosti za koefficient varijacije i uočeno je da su sve vrednosti manje od 5 % što dokazuje da su rezultati merenja bili homogeni. Mada su, generalno, koefficienti varijacije za uzorke izrađene prema tehnologiji II manji (osim za vreme kašnjenja) može se reći

da ne postoji značajna razlika u funkcionalnim karakteristikama uzoraka izrađenim prema ove dve tehnologije.

Međutim, zbog manjeg stepena pokrivenosti čestica Mg kod uzoraka izrađenih prema tehnologiji I, te smeše su manje stabilne na uticaj vlage iz vazduha. Deo veziva koji je mehanički unet u smešu ne štiti čestice Mg od spoljašnjeg uticaja, ali ni ne utiče značajno na funkcionalne karakteristike. Ukoliko se smeša presuje onda je stabilnost otpreska na uticaj vlage približno ista bez obzira na primenjenu tehnologiju izrade.

#### Uticaj parametara presovanja pirotehničkih smeša Mg/PTFE/fluorel na kompresibilnost

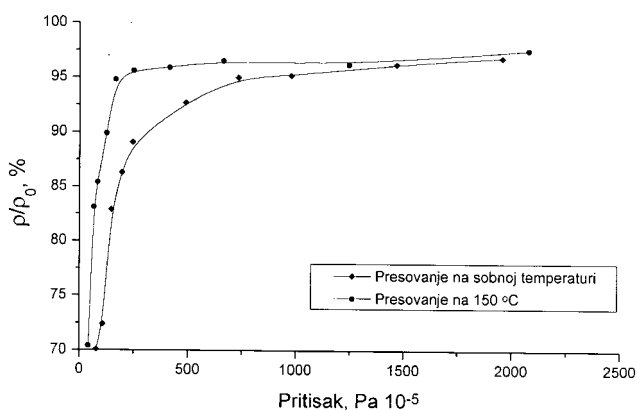
Smeše Mg/PTFE/fluorel najčešće se koriste u presovanom stanju. Prilikom izrade otpresaka moguće je vršiti presovanje na sobnoj temperaturi ili prethodno zagrejati alat za presovanje sa smešom na 120 do 150 °C. Presovanje na povišenoj temperaturi se najčešće vrši u vakuumu [8-12]. Pošto nisu postojale tehničke mogućnosti za presovanje u vakuumu, presovanja su vršena samo na povišenoj temperaturi.

Za ispitivanje je korišćena smeša sastava:

Mg "C" .....	47,5 %
PTFE.....	47,5 %
fluorel .....	5,0 %

a urađeni su uzorci za ispitivanje prema tehnologiji I uz neprekidno mešanje.

Uzorci su presovani u alatu  $\phi$  25 mm na sobnoj i povišenoj temperaturi (150 °C) pri čemu je alat zajedno sa smešom temperiran 4 sata. Na sl.5 prikazana je zavisnost kompresibilnosti otpreska u funkciji pritiska presovanja.



Slika 5. Zavisnost kompresibilnosti smeše od pritiska presovanja

Na slici se vidi da se presovanjem na sobnoj temperaturi 90 % teoretske gustine postiže pritiscima iznad 24,5 MPa, a da se pri presovanju na povišenoj temperaturi ista gustina dostiže na 12,5 MPa. Kompresibilnost od oko 90 % se lako postiže bez obzira na primenjenu temperaturu na kojoj se vrši presovanje. Za kompresibilnosti veće od 90 % pogodnije je presovanje na povišenoj temperaturi. Uočeno je da nakon postizanja 95 % teoretske gustine, dalje povećavanje pritiska presovanja nema značajniji uticaj na povećanje gustine otpreska.

Zapaženo je da pri istiskivanju otpreska iz alata, po neposrednom završetku presovanja na povišenoj temperaturi, dolazi do "listanja", odnosno pucanja otpreska po slojevima. Ova pojava je izrazitija što je primenjeni pritisak presovanja veći. Ukoliko se alat sa otpreskom ostavi da se ohladi na sobnu temperaturu, do predmetne

pojave ne dolazi.

Na otprescima dobijenim presovanjem na sobnoj i povišenoj temperaturi merena je brzina gorenja. Ustanovljeno je da su brzine gorenja otpresaka presovanih na povišenoj temperaturi nešto manje, kao i da se ti otpresci mnogo teže pripaljuju. Zbog svoje plastičnosti vezivo se tokom presovanja istiskuje na površinu otpreska i formira tanak sloj (film). Zapaženo je da uzorak nema više sjajnu površinu koja potiče od metalnog Mg. Nastali sloj štiti otpresak (Mg) od uticaja spoljne sredine, ali s druge strane, uzrok je otežanog pripaljivanja otpreska. Da bi se smanjio uticaj površinskog sloja veziva na pripaljivost otpreska mora da se vodi računa o parametrima presovanja kao i o temperaturi radi pronalaženja optimalnih uslova presovanja, da bi ovaj sloj bio što tanji.

Do smanjenja brzine gorenja otpreska dolazi iz dva osnovna razloga. Prvi je da se utiskivanjem čestica Mg u PTFE smanjuje toplotna provodljivost otpreska, odnosno čestice Mg su obložene relativno debelim slojem veziva, pa je prenos energije s čestice na česticu Mg otežan. Drugi razlog je da na povišenoj temperaturi u samom procesu presovanja može doći do prevlačenja Mg oksidnom prevlakom. Postojanje oksidisanog Mg ima direktan uticaj na brzinu gorenja, a dovodi i do otežanog pripaljivanja otpreska. Presovanje na povišenoj temperaturi treba da se vrši u vakuumu da bi se izbegla reakcija Mg sa kiseonikom iz vazduha.

### Zaključak

Na osnovu ispitivanja stepena pokrivenosti čestica Mg vezivom (fluorelom) najbolji rezultati se dobijaju primenom tehnologije II, odnosno precipitacijom fluorela iz rastvora acetona n-heksanom. Takođe je utvrđeno da je stepen pokrivenosti utoliko veći ukoliko su čestice Mg sitnije i obratno. Stepenn pokrivenosti Mg čestice se povećava ukoliko se otparavanje acetona iz smeše izrađene prema tehnologiji I vrši uz neprekidno mešanje.

Najveći sadržaj fluorela u smeši dobija se primenom tehnologije I uz neprekidno mešanje.

Na osnovu rezultata o stepenu pokrivenosti čestica Mg i ukupnog sadržaja fluorela u smeši, a imajući u vidu relativnu jednostavnost izrade smeša, tehnologija I uz neprekidno mešanje se pokazala kao najpogodnija.

Pri izradi otpresaka presovanjem na povišenoj temperaturi dolazi do smanjivanja pripaljivosti otpreska i brzine gorenja. Radi smanjivanja ovih nepovoljnih posledica, neophodno je odabrati adekvatne parametre presovanja, a samo presovanje vršiti u vakuumu. S druge strane, nastali tanak sloj veziva na površini otpreska pri presovanju na povišenoj temperaturi povećava stabilnost otpreska na uticaj vlage.

Kompresibilnost od oko 90 % od teoretske se postiže na sobnoj ili povišenoj temperaturi na relativno niskim pritiscima. Ukoliko se želi kompresibilnost veća od 90 %, onda je neophodno vršiti presovanje na povišenoj temperaturi. Da bi se izbeglo pucanje otpreska po visini, pre istiskivanja iz alata neophodno je otpresak ostaviti da se ohladi na sobnu temperaturu.

Na osnovu izvršenih ispitivanja, pokazano je da nema značajnih razlika u funkcionalnim karakteristikama kod uzoraka izrađenih prema tehnologiji I uz neprestano mešanje, i tehnologiji II.

### Literatura

- [1] ELLERN,H. *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company/NC, New York, 1968.
- [2] KUBOTA,N., SERIZAVA,C. Combustion Process of Mg/TF Pyrotechnics. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1987, no.12, pp.145-148.
- [3] PERETZ,A.J. Investigation of Pyrotechnic MTV Composition for Rocket Motor Igniters. *J. Spacecraft*, 1984, vol.21, no.2, p.222.
- [4] ŠIDLOVSKIJ,A.A., GORANOV,V.V. *Fizika gorenija i vzryva*, 1978, vol.14, no.1, p.157.
- [5] HALL,A.R., SOUTHERN,G.R. *Ignition of 127 mm Solid Propellant Motors by Pyrogens with and without Solid Particles*, AIAA Paper 1978, p.78-1009.
- [6] SMITH,I.E., SIDIQI,K.M. *Measurement of Igniter Heat Flux in Solid Propellant Rocket Motors*, AIAA Paper 1977, pp.77-901.
- [7] CROSBY,R., MULLINEX,G.C., SWENSON,I. *Design and Development of a Hot Particle Igniter*, AIAA Paper 1972, pp.72-1196.
- [8] CROSBY,R. *Solid Motor Igniters*, NASA, PS 8051, 1971.
- [9] LOTIEGO,L. *Partical Aspects of Igniter Design*, The Combustion Institute, Menlo Park Ca., Paper 1968, pp.68-32.
- [10] ROBERTSON,W.E. *Igniters Material Considerations and Applications*, AIAA Paper 1972, pp.72-1195.
- [11] PERETZ,A. *Investigations of Pyrotechnics MTV Compositions for Rocket Motor Igniters*, AIAA Paper 1982, pp.82-1189.
- [12] POUŠIN,A.J., MALKEVIĆ,G. S., DUNAEKSKAJA,S.C. *Ftoroplasti*, Himija, Lenjingrad, 1978.
- [13] NJEGIĆ,R., ŽIŽIĆ,M. *Osnovi statističke analize*. Savremena administracija, Beograd, 1979.

Rad primljen: 13.6.2002.god.

