

## БЫСТРОАКТИВИРУЕМЫЙ РЕЗЕРВНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА НА ОСНОВЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ СКОРОСТЬЮ ГОРЕНИЯ

С.В. Гришин, О.А. Каверин, Ю.Е. Мамонтова, Ю.А. Стекольников

*Кафедра химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет  
им. И.А. Бунина», г. Елец; chemic55@yandex.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором А.Б. Климиником*

**Ключевые слова и фразы:** резервный источник тока; пиротехнический материал; тепловой баланс; условия горения.

**Аннотация:** Проводится моделирование конструкции по заданным параметрам резервного источника тока электрохимической системы литий–дисульфид железа. Уменьшенное время выхода источника тока на режим достигается применением пиротехники с высокой скоростью горения и дополнительным внесением части тепла в тепловой баланс источника тока.

---

Химические источники тока играют важную роль в транспорте, авиации, ракетной технике. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с применявшимися ранее пневматическими и пиротехническими генераторами электроэнергии. Особое значение имеют резервные источники тока (РИТ), активируемые теплом пиротехники. В отличие от генераторов и аккумуляторов РИТ имеют высокую удельную мощность, широкий температурный рабочий диапазон ( $-60...+70$  °С) и длительный (до 25 лет) срок хранения без саморазряда. В РИТ анодная и катодная таблетки электрохимических элементов (ЭХЭ) разделены сформированной из эвтектической смеси солей лития таблеткой, которая при активации расплавляется теплом токопроводящей пиротехнической таблетки (ПТ) из смеси тонкодисперсных порошков железа и перхлората калия. Однако рецептура и высокая плотность ПТ не обеспечивают необходимой чувствительности к инициирующему импульсу от электровоспламенителей [1, 2]. Для обеспечения быстрого и безотказного задействия РИТ используются специальные ленточные воспламенители из гибкого и прочного пиротехнического материала (ПМ). Воспламенители должны надежно и практически одновременно воспламенить весь набор ПТ в РИТ, не оказывая отрицательного влияния на процессы генерирования электрического тока, не нарушая тепловой режим РИТ, состав газовой среды, электрическое сопротивление цепи и т.д. Широко используются ленточные воспламенители, изготовленные из смеси титана или циркония с перхлоратом калия, барием хромовокислым и асбестом методом шликельного литья названных компонентов. Ленточные воспламенители имеют скорость горения 1–2 м/с и очень высокую чувствительность к тепловому импульсу [1, 2]. Но РИТ с такими воспламенителями и ПТ имеют относительно большое время выхода на режим (0,9 с и более при температуре  $-60$  °С), что не отвечает современным требованиям к РИТ, применяемым в катапультируемых авиакреслах со временем срабатывания не более 0,3 с.

Цель работы состоит в разработке нового быстроактивируемого РИТ. Время выхода РИТ на режим зависит от инициирующего ПМ и «тяговой» ПТ пиротехники, поэтому одной из целей данной работы является изготовление нового ПМ для инициирующего воспламенителя с высокой скоростью горения 2,5–7,0 м/с и ПТ с увеличенной скоростью горения не менее 60 мм/с. Основные направления подбора новых пиротехнических материалов следующие: объем газообразных продуктов сгорания – до 0,2 см<sup>3</sup>/г; электрическое сопротивление шлаков – более 10 кОм; чувствительность материала к тепловому инициирующему импульсу должна быть очень высокой, ПМ должен выдавать строго дозированное количество тепла в заданное время, обладать высокой надежностью горения (полное сгорание); стойкостью к ударам и вибрации в составе РИТ.

Пиротехнические материалы на основе системы Ti/BaCrO<sub>4</sub> + KClO<sub>4</sub> или Zr/BaCrO<sub>4</sub> + KClO<sub>4</sub>, полученные методом шликерного литья, лишь частично удовлетворяют приведенным выше требованиям, что неприемлемо для нового РИТ. Для увеличения скорости горения воспламенителя из ПМ приходится использовать детали, сильно увеличенные по сравнению с обычной шириной (до 20 мм вместо 4 мм), поэтому необходимо принимать во внимание возникающий существенный недостаток таких ПМ – весьма высокие температуры горения (2500–3000 °С), что приводит к возникновению проблем защиты конструктивных элементов РИТ от теплового удара.

Серьезным осложняющим фактором, влияющим на снижение удельных характеристик РИТ, использующих такие материалы, является образование внутри корпуса высокого давления газов, выделяющихся при их сгорании. Соответствующее повышение механической прочности корпуса приводит к увеличению веса РИТ. Большое количество газообразных продуктов горения (несколько десятков см<sup>3</sup>/г) приводит к взаимодействию последних с электрохимической начинкой РИТ, в результате чего снижается энергетический ресурс самой батареи. Кроме того, из-за большого газовыделения ухудшается теплоизоляция РИТ, что приводит к увеличению скорости тепловых потерь.

Особенность поставленной задачи заключалась в создании малогазового ПМ с калорийностью не более 3000 Дж/г при относительно низкой температуре его горения (до 1500 °С). В связи с этим исследовали конвективный режим горения нового ПМ для получения данных при разработке стабильного техпроцесса, обеспечивающего высокое качество продукции.

В пиротехнический материал входили следующие компоненты: горючее; окислитель; связующее; ускорители и замедлители горения; флегматизаторы – добавки, уменьшающие чувствительность составов к трению или удару; вещества технологического назначения.

В результате проведенных исследовательских работ выбраны в качестве окислителя – смесь перхлората калия и хромата бария, горючего – цирконий, одновременно связующего, замедлителя горения и флегматизатора – бутидиенитрильный латекс, стабилизированный лигносульфонатом, асбестовое волокно. Метод получения ПМ – вакуумное осаждение суспензии компонентов в насыщенном растворе перхлората калия.

С целью получения малогазового ПМ, пиротехническая система на основе Zr/BaCrO<sub>4</sub> + KClO<sub>4</sub> подбиралась таким образом, чтобы обеспечить отрицательный кислородный баланс. Такой состав в результате сгорания позволяет сохранить значительное количество горючего (порошок циркония) непрореагировавшим в процессе термической активации, и в силу геттерной способности избыточный цирконий способен поглощать газовые примеси, образующиеся при горении, и таким образом обеспечивать низкое значение газовыделения.

Для исследования удельного газовыделения ПМ использовалась цилиндрическая бомба. Регистрация давления осуществлялась на осциллографе SDS-200A непосредственно в процессе горения при помощи датчика давления МДД-ТЕ.

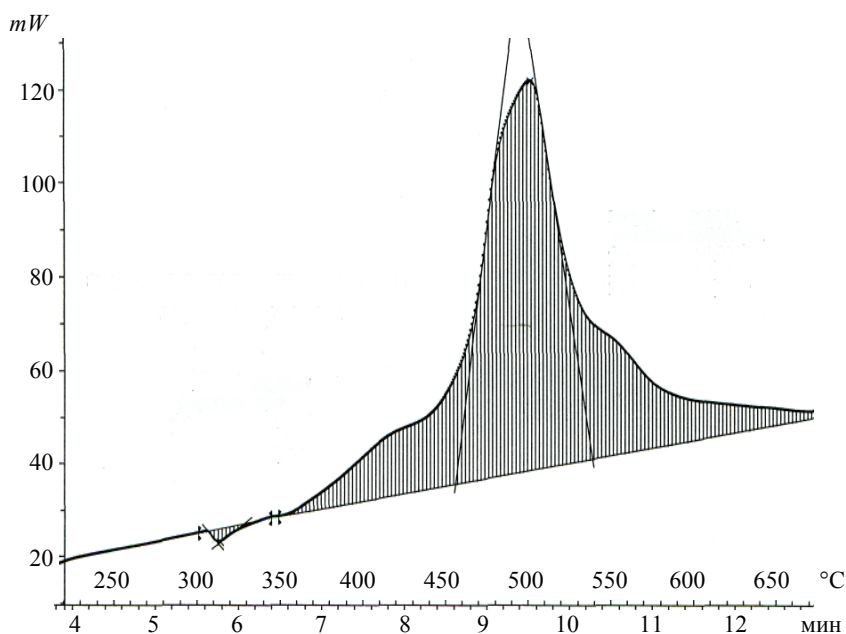
Выбор рецептуры состава осуществлялся на основе проведенного термодинамического анализа, в процессе которого моделировалось поведение (характеристики горения) системы  $Zr$  (избыток) –  $BaCrO_4 + KClO_4$ .

Введение в рецептуру ПМ волокнистого асбеста, выполняющего роль не только связующего, но и инертной добавки с высоким значением теплоемкости, позволяет существенно снизить температуру горения по сравнению с известными составами. Сохранить при этом высокий показатель по тепловыделению позволяет правильный подбор соотношения асбест/горючее + окислители.

Тепловые эффекты изучаемых составов определялись на калориметре «Гантал» ТА-5. Температура горения составов определялась при помощи термопары типа А-3 (вольфрам–рений/вольфрам–рений), впрессованных в образцы ПМ перед сгоранием.

С целью определения поведения компонентов пиротехнического материала в режиме нагрева проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на дериватографе Mettler-Toledo. Типичная кривая ДСК изображена на рис. 1. При  $308\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается полиморфное превращение перхлората калия, далее, при более высокой температуре  $460\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается сильное экзотермическое взаимодействие компонентов, протекающее в режиме самораспространения (собственно процессы воспламенения и горения). Основными продуктами взаимодействия компонентов в системе  $Zr/BaCrO_4 + KClO_4$  являются  $ZrO$ ,  $BaO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $KCl$ . Асбест и скоагулированный латекс выполняют роль флегматизаторов.

Для определения скорости горения использовали установку в массивном металлическом корпусе (с целью имитации интенсивного теплоотвода в РИТ), описанную в [3]. С увеличением ширины полосы воспламенителя из ПМ скорость горения увеличивается [3]. Зависимость скорости горения от ширины образца тем существеннее, чем больше введено дополнительного окислителя (перхлората калия), обеспечивающего необходимый объем газообразных продуктов в зоне реакций за счет испарения хлорида калия и более высокой температуры. При увеличении давления поджатия возможность фильтрации газов в исходный состав



**Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия ПМ состава  $Zr/BaCrO_4 + KClO_4$  в интервале  $25,0...700\text{ }^\circ\text{C}$  при скорости  $50,00\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и подаче аргона  $60\text{ мл}/\text{мин}$**

снижается до минимума, скорость горения в этом случае становится близкой к 100 мм/с [3] и не зависит от степени уплотнения. Высокая скорость горения нового ПМ обусловлена влиянием перхлората калия. Исходя из этого, решено для увеличения скорости горения ПМ изготовить иницирующие воспламенители не в виде лент шириной 4 мм, а в виде деталей шириной 25 мм, но тогда при расчете теплового баланса РИТ следует учитывать достаточно высокую калорийность этих деталей, соответственно уменьшая массу и толщину ПТ. Расчеты теплового баланса РИТ с использованием деталей с различной калорийностью показывают, что оптимальная калорийность пиротехнического материала, не приводящая к тепловому удару – 3000 Дж/г. Испытания РИТ с использованием деталей с различной калорийностью подтверждают это.

Наиболее близкие к требуемым удельные электрические характеристики РИТ получены при использовании пиротехнического материала с калорийностью 3000 Дж/г. Пиротехнический материал с калорийностью 3500 Дж/г характеризуется высокой скоростью горения и подвижностью шлаков в силу высокой экзотермичности. Однако при использовании такого материала повышается вероятность теплового удара или короткого замыкания части элементов РИТ. Пиротехнические материалы с калорийностью 2500 и 2700 Дж/г не обеспечивают требуемого теплового режима.

Наиболее сложной и практически неизученной проблемой является обеспечение высокой и стабильной скорости горения (не менее 2500 мм/с) малогазовых ленточных элементов из ПМ в условиях двухстороннего теплоотвода. Технологически данная характеристика может быть обеспечена только при организации процесса горения в конвективном режиме [3].

В составе РИТ деталь из пиротехнического материала поджата стеклоизоляционной лентой к набору из чередующихся прессованных ПМ и ЭХЭ, то есть сгорает между практически газонепроницаемыми поверхностями. Малогазовые детали из пиротехнического материала можно считать системами с частично газифицирующимся компонентом, обеспечивающим заданную скорость горения.

Газообмен с внешней средой может осуществляться либо через продукты сгорания, либо через исходный состав. Повышение скорости горения осуществляется за счет того, что давление во фронте реакций больше, чем в окружающей среде. В одномерном приближении изменение давления можно представить в следующем виде

$$K_{\phi} P \frac{dp}{dx} = U(P^* - P), \quad (1)$$

где  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрации газов;  $U$  – скорость горения ПМ, м/с;  $P^*$  – давление при отсутствии газообмена, Па;  $P_k$  – давление при наличии газообмена, Па.

Граничные условия зоны фильтрации:

$$\begin{aligned} x = 0; & \quad x = 1; \\ P = P_k; & \quad P = P_0, \end{aligned}$$

где  $P_k$  – давление во фронте при наличии газообмена, Па;  $P_0$  – внешнее давление, Па. Решение уравнения имеет вид

$$\frac{U}{K_{\phi} P^*} = \frac{P_0}{P^*} - \frac{P_k}{P^*} - \ln \left( \frac{1 - \frac{P_k}{P^*}}{1 - \frac{P_0}{P^*}} \right). \quad (2)$$

Качественный вид зависимости падения давления во фронте от коэффициента фильтрации в безразмерных переменных приведен на рис. 2. Скорость горения  $U$  связана с давлением  $P_k$  следующим уравнением

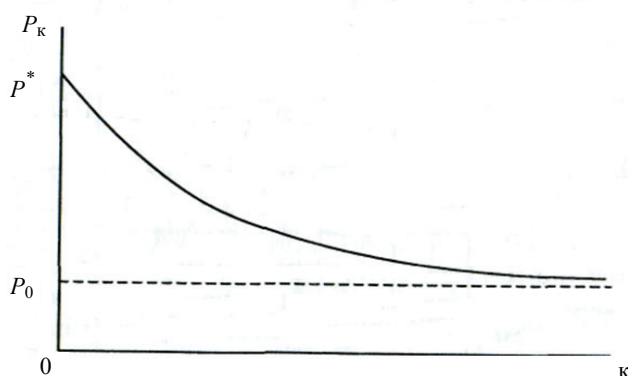


Рис. 2. Зависимости падения давления во фронте горения от безразмерного коэффициента фильтрации

$$U^2 \sim (P_k)^v, \quad (3)$$

где  $v$  – показатель степени в зависимости скорости горения от давления.

Как следует из уравнений (1) – (3) и рис. 2, существенно повысить скорость горения можно уменьшением коэффициента фильтрации через продукты сгорания.

Однако, при наличии жидких шлаков (расплавов солей), повышение давления во фронте горения может привести к их выбросу. В случае газообмена через исходный состав при наличии газонепроницаемых продуктов сгорания, сохраняющих размеры и форму исходного образца, поток горячих газообразных продуктов приводит к росту температуры во фронте ( $T_0$ ) за счет разогрева состава перед зоной реакций

$$T_0 = T_0 + \frac{Q}{C_k(1-\delta)}, \quad (4)$$

где  $Q$  – теплота сгорания состава, Дж;  $T_0$  – начальная температура, К;  $C_k$  – теплоемкость ПМ конденсированной фазы, Дж/К;

$$\delta = \frac{C_T}{C_k} \mu_0, \quad (5)$$

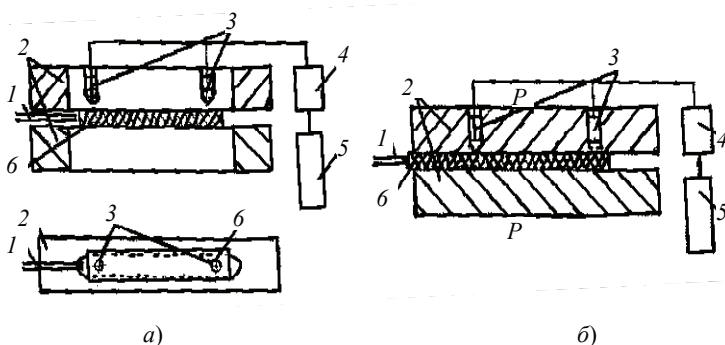
где  $C_T$  – теплоемкость газообразных продуктов, Дж/К;  $C_k$  – теплоемкость ПМ, Дж/К;  $\mu_0$  – стехиометрический коэффициент в брутто-реакции.

Таким образом, при газообмене через исходный состав его скорость горения увеличивается вследствие роста как температуры горения, так и давления в зоне реакций. Поэтому для обеспечения скорости горения образцов пиротехнического материала необходимо сжигать их между газонепроницаемыми поверхностями при высокой исходной пористости заряда и значительном объеме газовой фазы в реакционной зоне. Заданные условия обеспечиваются рецептурой и технологией формования пиротехнического материала с применением армирующего наполнителя (асбеста) и перхлората калия в качестве дополнительного окислителя, создающего требуемый объем газообразных продуктов.

Образующийся при разложении дополнительного количества окислителя, хлорид калия находится в зоне реакций в парообразном состоянии, что поддерживает избыточное давление и обеспечивает заданную скорость горения.

Существенное влияние на степень приближения к рассматриваемым предельным режимам газообмена оказывают условия сжигания и ширина образцов [3].

При сгорании полос пиротехнического материала между массивными стальными брусками со сквозными совпадающими пазами (рис. 3, а), газообразные



**Рис. 3. Схема испытаний между газонепроницаемыми поверхностями:**

1 – система зажигания; 2 – стальные бруски; 3 – фотодиоды; 4 – блок преобразования;  
5 – светолучевой осциллограф; 6 – испытуемый образец

продукты свободно перемещаются из зоны реакции практически равномерно во все стороны. Скорость горения по этой причине не зависит от ширины образца.

При двустороннем теплоотводе (между массивными сплошными металлическими брусками, рис. 3, б) отток газов в обкладки исключен. На приближенность к предельным режимам газообмена в этом случае оказывает влияние ширина изделия. Если она равна или меньше 3 мм, то газообмен через исходную смесь мало влияет на процесс, а скорость горения должна быть близка к значениям, полученным при сжигании образца между брусками с пазами.

На установке контроля скорости горения образцов ПМ, которая аналогична установке, используемой в [3], эти положения подтверждены экспериментально.

Для повышения скорости горения ПТ использованы мелкодисперсные порошки железа и молибдена. Контроль скорости горения ПТ проводился на установке, аналогичной описанной выше, контроль размеров частиц порошков металлов проводили на фотоседиментометре ФСХ-4. Применение мелкодисперсных порошков металлов (до 2 мкм вместо прежде применявшихся 5–8 мкм) увеличило скорость горения ПТ до 100 мм/с и уменьшило время выхода на режим РИТ до 0,18 с при температуре 74 °С и до 0,23 с при температуре –60 °С. Так как часть тепла в тепловой баланс РИТ стал давать пиротехнический материал, который ранее рассматривался лишь как иницирующая пиротехника, появилась возможность уменьшить по массе и соответственно по толщине ПТ, что уменьшило сопротивление токопроводящей ПТ и положительно повлияло на электрические характеристики РИТ. Рассматриваемый источник тока выпускается серийно на ОАО «Энергия» (г. Елец).

### Выводы

1. Разработан и запатентован [4] новый быстроактивируемый РИТ, содержащий пиротехнический материал на основе системы  $Zr/BaCrO_4 + KClO_4$  с высокой скоростью горения (более 2,5 м/с); низким значением газовыделения – не более 0,2 см<sup>3</sup>/г (состав ПМ работает как геттер, поглощая выделяющиеся газообразные примеси в процессе своей работы); относительно низкой температурой горения 1300–1400 °С; высокой надежностью инициирования от запального устройства и горения. Резервный источник тока содержит ПТ с мелкодисперсными порошками железа и молибдена, что применительно к РИТ позволяет: уменьшить на 60–70 % время инициирования РИТ; обеспечить надежность РИТ;

2. На основании проведенных исследований установлено, что необходимым условием для обеспечения высокой скорости горения малогазового пиротехнического материала (не менее 2,5 м/с) является конвективный режим горения.

### *Список литературы*

1. Кукоз, Ф.И. Тепловые источники тока / Ф.И. Кукоз, Ф.Ф. Труш, В.И. Кондратенков. – Ростов н/Д : Изд-во Рост. ун-та, 1989. – 208 с.
2. Химические источники тока : справочник / под ред. Н.В. Коровина. – М. : Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. – 740 с.
3. Современные проблемы пиротехники : мат. III Всерос. конф., Сергиев Посад, 20–22 октября 2004 г. – Сергиев Посад : Весь Сергиев Посад, 2005. – 376 с.
4. Пат. 2393591 Российская Федерация, МПК H01M 6/36 (2006.01). Тепловой химический источник тока / Кондратенков В.И., Гришин С.В. и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО НПП «Квант». – № 4539265 ; заявл. 24.04.2009 ; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18. – 65 с.

---

## **Repidactivical Reserve Source of the Current on the Basis of the Pyrotechnic Material with High Speed of Burning**

S.V. Grishin, O.A. Kaverin, Yu.E. Mamontova, Yu.A. Stekolnikov

*Department "Chemistry", Yelets State University named after I.A. Bunin;  
chimic55@mail.ru*

**Key words and phrases:** conditions of burning; pyrotechnic material; reserve source of current; thermal balance.

**Abstract:** A simulation design for a given parameter reserve power source of the electrochemical system lithium-iron disulfide is presented. The reduced time-to-source of current on mode is achieved by using pyrotechnics at a high rate of burning and the introduction of additional heat to the thermal balance of the current source.

---

## **Schnellaktivierende Reservestromquelle auf Grund des pyrotechnischen Stoffes mit der hohen Geschwindigkeit des Verbrennens**

**Zusammenfassung:** Es wird die Modellierung der Konstruktion nach den vorgegebenen Parameter der Reservestromquelle des elektrochemischen Systems Lithium-Disulfide des Eisens durchgeführt. Die verkleinerte Zeit des Ausgangs der Stromquelle wird mit der Benutzung der Pyrotechnik mit der hohen Geschwindigkeit des Verbrennens und mit der Zuschlagseintragung des Wärmeteiles in die Wärmebilanz der Stromquelle erreicht.

---

## **Source de courant de réserve rapidement active à la base du matériel pyrotechnique avec une haute vitesse de la combustion**

**Résumé:** Est présenté le modélage de la construction à partir des paramètres donnés de la source de courant électrique de réserve du système électrique lithium – bisulfure de fer. Le temps réduit de la sortie de la source de courant électrique au régime est obtenu par l'application de la pyrotechnique avec une haute vitesse de la combustion et une introduction supplémentaire d'une partie de la chaleur dans une balance thermique de la source du courant.

---

**Авторы:** *Гришин Сергей Викторович* – аспирант кафедры химии; *Каверин Олег Николаевич* – соискатель; *Мамонтова Юлия Евгеньевна* – аспирант кафедры химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец.

**Рецензент:** *Исаев Алексей Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры радиофизики, ГОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина», г. Елец.