



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI
INGINERIE CHIMICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT

ASPECTE PRIVIND UTILIZAREA POLICLORURII DE VINIL ŞI A
POLITETRAFLUORETELENEI LA REALIZAREA DE
COMPOZIȚII PIROTEHNICE

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

DOCTORAND
ing. Simion Nacu

CLUJ-NAPOCA

2011

CUPRINS

| | |
|---|----|
| Termeni și definiții | 5 |
| Motivația temei de cercetare | 8 |
| Scopul tezei de doctorat | 9 |
| PARTEA I-a | 11 |
| CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND COMPOZITIILE PIROTEHNICE | |
| 1. Compoziții pirotehnice . Generalități și componenți | 12 |
| 1.1.Noțiuni introductive | 12 |
| 1.2. Oxidanți sau comburanți | 16 |
| 1.3.Substanțe combustibile (carburante) | 21 |
| 1.4. Lianții sau substanțe de cementare | 25 |
| 1.5. Noțiuni despre lumină și substanțele care colorează flacăra | 30 |
| 1.6. Substanțe care accelerează sau încetinesc procesul de ardere | 39 |
| 1.7.Substanțe care îmbunătățesc efectul special | 40 |
| 1.8. Substanțe fumigene pentru formarea unui fum de mascare | 40 |
| 1.9. Alte substanțe | 41 |
| 1.10. Clasificarea compozițiilor pirotehnice după diverse criterii | 41 |
| 2. Compoziții pirotehnice cu policlorură de vinil sau politetrafluoretilenă | 45 |
| 2.1. Compoziții pirotehnice ce conțin policlorură de vinil | 45 |
| 2.2 Compoziții pirotehnice cu politetrafluoretilenă | 51 |
| 2.3. Alte compoziții pirotehnice | 58 |
| 2.4 Materiale cu densitate energetică înaltă (HEDM) | 60 |
| 2.5 Concluzii parțiale | 63 |
| PARTEA a II-a | 65 |
| CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE COMPOZIȚII PIROTEHNICE CE CONȚIN PVC ȘI PTFE | |
| 3.Proiectarea de noi compoziții pirotehnice | 66 |
| 3.1 Proiectarea compozițiilor pirotehnice | 68 |
| 3.2 Alegerea componenților | 70 |
| 3.3 Calculul compozițiilor pirotehnice | 73 |
| 3.4 Noțiuni despre programul NASA-CEA gui | 78 |
| 3.5 Studii teoretice asupra compozițiilor pirotehnice de iluminare semnalizare și capcane termice | 81 |
| 3.5.1.Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compozițiile de semnalizare ce conțin PVC | 81 |
| 3.5.1.1. Proprietăți fizico-chimice și termodinamice ale componenților compozițiilor pirotehnice | 81 |
| 3.5.1.2. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compoziții pirotehnice de culoare roșie | 83 |
| 3.5.1.3. Proiectarea compozițiilor pirotehnice de culoare roșie utilizand programul NASA-CEAgui | 87 |
| 3.5.1.4. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compoziții pirotehnice de culoare verde | 88 |

| | |
|---|-----|
| 3.5.1.5. Proiectarea compozitiilor pirotehnice de culoare verde utilizand programul NASA-CEAgui | 90 |
| 3.5.2 Calculul căldurii de explozie și a volumului molar pentru o compoziție Mg-PTFE-Iditol-Grafit | 91 |
| 3.5.2.1. Proprietăți fizico-chimice și termodinamice ale componenților compozitiilor pirotehnice FLARE | 91 |
| 3.5.2.2. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compozitii pirotehnice FLARE | 93 |
| 3.5.2.3. Proiectarea compozitiilor pirotehnice FLARE utilizand programul NASA-CEAgui | 94 |
| 3.6 Concluzii parțiale | 94 |
| 4. Studii experimentale asupra compozițiilor pirotehnice de iluminare semnalizare și capcane termice | 95 |
| 4.1. Realizarea de compoziții pirotehnice conținând PVC | 95 |
| 4.1.1. Scopul studiilor experimentale de realizare a compozitiilor de semnalizare | 95 |
| 4.1.2. Realizarea compozitiilor pirotehnice de culoare rosie | 98 |
| 4.1.3. Realizarea compozitiilor pirotehnice de culoare verde | 99 |
| 4.1.4. Realizarea compozitiilor pirotehnice de culoare albastru-violet | 101 |
| 4.1.5. Realizarea compozitiilor pirotehnice de culoare galbena | 102 |
| 4.1.6. Realizare compozitiilor pirotehnice « speciale » | 102 |
| 4.2. Realizarea de compoziții pirotehnice de iluminare și mascare în infraroșu conținând PTFE | 105 |
| 4.2.1. Scopul studiilor experimentale de realizare a compozitiilor FLARE | 105 |
| 4.2.2. Particularități ale compozitiilor pirotehnice FLARE | 106 |
| 4.2.3. Realizarea unor compozitii pirotehnice pe baza de metal-PTFE | 110 |
| 4.3. Proces tehnologic de fabricație al compozițiilor pirotehnice de iluminare, semnalizare și Flare | 113 |
| 4.3.1. Descrierea procesului tehnologic | 113 |
| 4.3.2. Realizarea cartușelor pentru protecție prin radiolocație sau mascare în infraroșu | 119 |
| 4.4. Concluzii parțiale | 124 |
| 5. Studii privind caracterizarea fizico-chimică, de siguranță și de performanță a compozițiilor pirotehnice | 126 |
| 5.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice a compozițiilor pirotehnice | 126 |
| 5.2. Determinarea caracteristicilor de siguranță a compozițiilor pirotehnice | 134 |
| 5.2.1. Sensibilitatea la frecare. Metoda cu aparatul BAM | 134 |
| 5.2.2. Determinare experimentală a sensibilității la impact | 139 |
| 5.2.3. Determinarea experimentală a sensibilității la descărcări electrostatice | 143 |
| 5.2.4. Stabilitatea chimică a compozițiilor pirotehnice. Proba sub vid | 147 |
| 5.3. Determinarea caracteristicilor de performanță a compozițiilor pirotehnice | 158 |
| 5.3.1. Determinarea temperaturii de inițiere | 158 |
| 5.3.2. Determinarea căldurii de explozie | 161 |
| 5.3.3. Determinarea volumului specific | 165 |
| 5.3.4. Determinarea temperaturii, vitezei și debitului de combustie | 168 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.4.1. Determinarea vitezei de combustie pentru compoziția pirotehnică de culoare roșie | 171 |
| 5.3.4.2. Determinarea vitezei de combustie pentru compoziția pirotehnică de culoare verde | 178 |
| 5.3.4.3. Determinarea vitezei de combustie pentru compoziții pirotehnice capcană termică | 180 |
| 5.3.4.4. Determinarea temperaturii flăcării pentru compoziția pirotehnică CAP-2 | 182 |
| 5.3.5. Analiza termică diferențială a compozițiilor pirotehnice | 182 |
| 5.3.6. Studiul comportării compozițiilor pirotehnice la acțiunea flăcării | 197 |
| 5.4 Concluzii parțiale | 201 |
| CONCLUZII | 204 |
| BIBLIOGRAFIE SI WEBGRAFIE | 210 |
| Lucrări publicate | 219 |
| Certificate de inovator | 227 |
| Anexe | 229 |

Partea a II-a

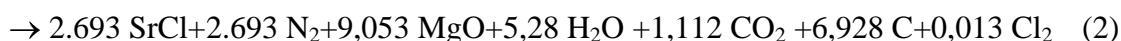
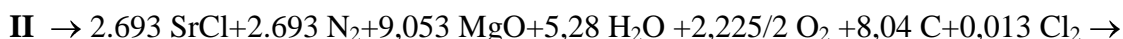
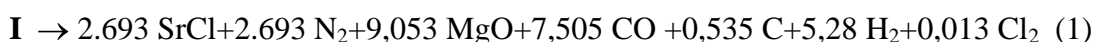
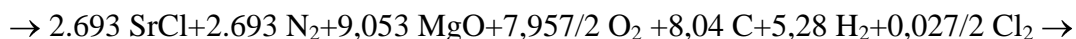
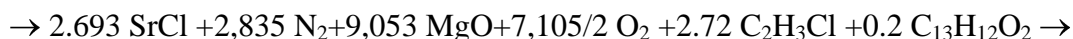
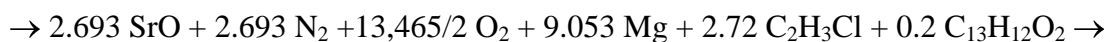
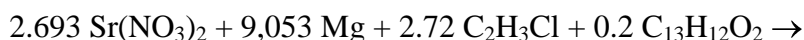
CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA COMPOZIȚIILOR PIROTEHNICE CE CONȚIN POLICLORURĂ DE VINIL SAU POLITETRAFLUORETILENĂ

Partea experimentală a acestei teze de doctorat a fost începută la SC Rompiro SA Orăștie și a fost continuată în laboratorul Academiei de Tehnică Militară București. Materialele au fost puse la dispoziție de către SC Rompiro SA Orăștie cu excepția politetrafluoretilenei (PTFE), care a fost adusă de către Centrul de Cercetare Științifică pentru Forțele Navale, Constanța.

3.5 Studii teoretice asupra compozițiilor pirotehnice de iluminare semnalizare și capcane termice.

3.5.1.2. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compoziții pirotehnice de culoare roșie

Ecuția reacției de combustie sub formă molară pentru **CR1** se scrie (la 1000 g de compoziție):



Calculul căldurii de explozie pentru compozițiile pirotehnice de culoare roșie CR1, CR2 și CR3

Calculul căldurii de explozie (combustie) s-a făcut conform ecuației nr.1 [4,6].

$$H_e = \sum n_i \cdot H_{fp} - \sum n_i \cdot H_{fr} \quad (3)$$

Calculul căldurii de explozie pentru calea I-a de reacție de combustie imaginată (propusă).

$$\text{I. } H_e = 2.4 \cdot 97.87 + 0.67 \cdot 141.5 + 5.35 \cdot 143.8 + 9.35 \cdot 26.42 + 3.75 \cdot 57.5 - 3.07 \cdot 233.8 - 2.4 \cdot 23 - 0.35 \cdot 614.46 = \mathbf{813.648} \text{ kcal / kg} \quad [136] \quad (4)$$

Calculul căldurii de explozie pentru calea a II-a de reacție de combustie imaginată

$$\text{II. } H_e = 2.4 \cdot 197.87 + 0.67 \cdot 141.5 + 5.35 \cdot 143.8 + 7.4 \cdot 26.42 + 5.7 \cdot 57.5 - 3.07 \cdot 233.8 - 2.4 \cdot 23 - 0.35 \cdot 614.46 = \mathbf{874.254} \text{ kcal / kg} \quad [136] \quad (5)$$

Calculul volumului molar

$$\text{I. } V = (3.07 + 1.95 + 9.35) \cdot 22.4 = \mathbf{321.888} \text{ l / kg} \quad (6)$$

$$\text{II. } V=(3.07+ 7.4) \cdot 22.4=\mathbf{234.528} \text{ l/kg} \quad (7)$$

Calcululele efectuate au dus la obținerea unor valori teoretice pentru volumul specific și căldura de explozie(ardere) apropiate de valori din cărțile de specialitate [136].

3.5.1.3. Proiectarea compozițiilor pirotehnice de culoare roșie utilizând programul

NASA-CEA gui

În afară de calculul teoretic prezentat anterior, pentru a determina aceleași mărimi s-a utilizat programul CEAgui dezvoltat de NASA pentru propergoli, pentru compoziția cu foc roșu.

Au fost introduse datele inițiale așa cum apar și mai jos.

problem

hp p,bar=1, t,k=3800

react

fuel=Mg wt=3.07 t,k=273.15

h,kj/mol=0 MG 1

oxid=SrN2O6 wt=5.35 t,k=273.15

h,kj/mol=233.8 SR 1 N 2 O 6

name=C2H3Cl wt=2.4 t,k=273.15

h,kj/mol=23 C 2 H 3 CL 1

name=C13H12O2 wt=0.35 t,k=273.15

h,kj/mol=614.46 C 13 H 12 O

output

Rezultatele obținute sunt următoarele:

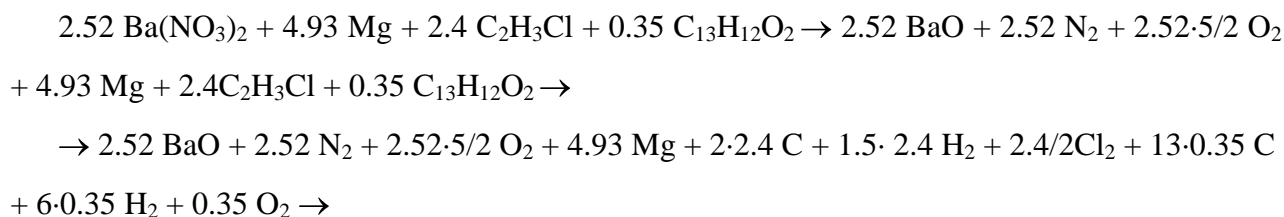
Proprietățile termodinamice

| | |
|---------------|----------|
| P, BAR | 1.0000 |
| T, K | 2873.62 |
| RHO, KG/CU M | 1.4263-1 |
| H, KJ/KG | 712.71 |
| U, KJ/KG | 11.622 |
| G, KJ/KG | -22403.2 |
| S, KJ/(KG)(K) | 8.0442 |

La calculele teoretice anterioare s-a presupus existența doar a 8 specii și anume (SrCl, SrO, MgO, CO, C, N₂, H₂O, și H₂) observăm că prin programul CEA gui avem de a face cu 28 specii, mult mai multe decât s-a prevăzut.

3.5.1.4. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compoziții pirotehnice de culoare verde

Ecuția reacției chimice sub formă molară pentru compoziția pirotehnică de culoare verde :



Calculul căldurii de explozie:

$$H_e = \sum n_i \cdot H_{fp} - \sum n_i \cdot H_{fr} \quad (10)$$

$$\text{I. } H_e = 2.4 \cdot 205.26 + 0.12 \cdot 131.12 + 4.93 \cdot 143.8 + 9.35 \cdot 26.42 + 1.42 \cdot 57.5 - 2.52 \cdot 236.9 - 2.4 \cdot 23 - 0.35 \cdot 614.46 = \mathbf{678.72} \text{ kcal / kg} \quad (11)$$

$$\text{II. } H_e = 2.4 \cdot 205.26 + 0.12 \cdot 131.12 + 4.93 \cdot 143.8 + 5.07 \cdot 26.42 + 5.7 \cdot 57.5 - 2.52 \cdot 236.9 - 2.4 \cdot 23 - 0.35 \cdot 614.46 = \mathbf{811.743} \text{ kcal / kg} \quad (12)$$

Calculul volumului molar:

$$\text{I. } V = (2.52 + 9.35 + 4.28) \cdot 22.4 = \mathbf{361.76} \text{ l / kg} \quad (13)$$

$$\text{II. } V = (2.52 + 5.07) \cdot 22.4 = \mathbf{170.016} \text{ l / kg} \quad (14)$$

Calcululele efectuate au dus la obținerea unor valori teoretice pentru volumul specific și entalpia de formare corespunzătoare informațiilor din cărțile de specialitate.

3.5.1.5. Proiectarea compozițiilor pirotehnice de culoare verde utilizând programul NASA-CEA gui

Exemplul utilizării programului CEAgui pentru compoziția cu foc verde

Au fost introduse datele inițiale așa cum apar și mai jos.

problem

hp p,bar=1, t,k=3800

react

fuel=Mg wt=4.93 t,k=273.15

h,kj/mol=0 MG 1

oxid=BaN2O6 wt=2.52 t,k=273.15

h,kj/mol=233.8 BA 1 N 2 O 6

name=C2H3Cl wt=2.4 t,k=273.15

h,kj/mol=23 C 2 H 3 CL 1

name=C13H12O2 wt=0.35 t,k=273.15

h,kj/mol=614.46 C 13 H 12 O 2

output

Rezultatele obținute sunt următoarele:

Analizând componenții rezultați se observă ca sunt mai mulți produși rezultați decât cei presupuși la calculele anterioare.

Fracții molare obținute de programul CEA gui pentru compoziția pirotehnică culoare verde sunt trecute în tabelul nr.1

Tabel nr.1 Frații molare compoziție pirotehnică verde

| | | | |
|----------------|---------|---------|---------|
| BaCL | 0.00028 | *H2 | 0.17362 |
| BaCL2 | 0.02447 | *Mg | 0.38059 |
| CH4 | 0.00002 | MgCL | 0.01022 |
| *CO | 0.04687 | MgCL2 | 0.01917 |
| C2H2,acetylene | 0.00009 | MgH | 0.00007 |
| *H | 0.00036 | Mg2 | 0.00003 |
| HCN | 0.00084 | *N2 | 0.02432 |
| HCL | 0.00080 | C(gr) | 0.20757 |
| HNC | 0.00004 | MgO(cr) | 0.1106 |

Proprietățile termodinamice

| | |
|---------------|----------|
| P, BAR | 1.0000 |
| T, K | 1936.44 |
| RHO, KG/CU M | 2.3855-1 |
| H, KJ/KG | 412.92 |
| U, KJ/KG | -6.2777 |
| G, KJ/KG | -12330.6 |
| S, KJ/(KG)(K) | 6.5809 |

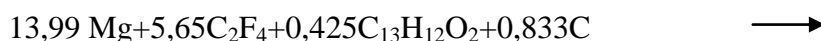
3.5.2 Calculul căldurii de explozie și a volumului molar pentru o compoziție pirotehnică magneziu-politetrafluoretilenă-identol-grafit

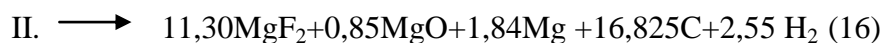
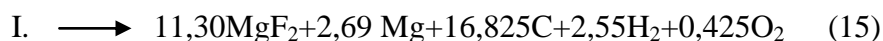
Pentru realizarea studiului propus s-a ales o compoziție pirotehnică formată din următorii componenți : magneziu, politetrafluoretilenă, iditol și grafit.

care avem nevoie în vederea atingerii scopului final pentru care compoziția a fost destinată.

3.5.2.2. Calculul căldurii de explozie și a volumului molar specific pentru compoziții pirotehnice FLARE

Ecuția reacției de combustie sub formă molară se scrie la 1000 g de compoziție.





Calculul căldurii de explozie pentru compoziția propusă:

$$\text{I. } \Delta H_{\text{f produși}} = 11,3 \times 268,94 + 2,69 \times 0 + 16,825 \times 0 = \mathbf{3039,02} \text{ kcal/kg} \quad (17)$$

$$\text{II. } \Delta H_{\text{f produși}} = 11,3 \times 268,94 + 0,85 \times 146 + 1,84 \times 0 + 16,825 \times 0 + 2,55 \times 0 = \mathbf{3163,12} \text{ kcal/kg} \quad (18)$$

Căldura de combustie la presiune constantă s-a calculat pentru cele 2 situații, astfel :

$$\text{I. } \Delta Q_{\text{p combustie}} = 3039,02 - 1171,93 = \mathbf{1867,09} \text{ kcal/kg} \quad (19)$$

$$\text{II. } \Delta Q_{\text{p combustie}} = 3163,12 - 1171,93 = \mathbf{1991,19} \text{ kcal/kg} \quad (20)$$

Calculul volumului molar:

$$\text{I. } V = 19 \cdot 22,418 = \mathbf{425,942} \text{ l/Kg} \quad (21)$$

$$\text{II. } V = 5 \cdot 22,418 = \mathbf{112,09} \text{ l/Kg} \quad (22)$$

3.5.2.3. Proiectarea compozițiilor pirotehnice FLARE utilizând programul NASA-CEA gui

Utilizarea programului CEAgui pentru compoziția proiectată

În urma utilizării programului CEAgui s-au obținut următoarele rezultate:

Proprietăți termodinamice:

| | |
|----------|---------|
| P, BAR | 1,0000 |
| T, K | 5295,99 |
| H, KJ/Kg | 7463,24 |
| U, KJ/Kg | 6721,02 |
| M(1,n) | 59,327 |

Fracțiunile molare:

| | |
|------|---------|
| *CO2 | 0,00881 |
| *F | 0,18477 |
| *H2 | 0,05284 |
| MgF2 | 0,14950 |
| C | 0,36705 |
| Mg | 0,23704 |

Se observă că s-au obținut tot atâția produși de reacție cât cei presupuși.

4. Studii experimentale asupra compozițiilor pirotehnice de iluminare semnalizare și capcane termice

4.1 Realizarea de compoziții pirotehnice conținând policlorură de vinil

4.1.2. Realizarea compozițiilor pirotehnice de culoare roșie

În tabelul nr. 2 sunt prezentate 6 rețete de compoziții pirotehnice de culoare roșie cercetate și lansate în fabricație la Oraștie. Toate aceste rețete conțin PVC, care are aproximativ același conținut de clor cu hexaclorbenzenul, dar riscurile sunt diminuate.

Tabel nr. 2 Compoziții pirotehnice culoare roșie

| Component/Procente | Roșu 1 | Roșu 2 | Roșu 3 | Roșu 4 | Roșu 5 | Roșu 6 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Azotat de stronțiu | 15-22 | - | 20-28 | - | 47-58 | - |
| Carbonat de stronțiu | - | 19-25 | - | - | - | 15-25 |
| Perclorat de potasiu | 24-33 | 21-32 | 33-47 | 33-47 | - | - |
| Policlorură de vinil PVC | 7-12 | 8-15 | 9-15 | 9-15 | 4-9 | 7-12 |
| Azotat de potasiu | 25-32 | 26-33 | 9-15 | 9-15 | - | - |
| Dextrină | 5-10 | 7-10 | 5-10 | 5-10 | - | - |
| Oxalat de stronțiu | - | - | - | 25-32 | - | - |
| Magneziu | - | - | - | - | 21-27 | - |
| Iditol | - | - | - | - | 4-9 | - |
| Șelac | - | - | - | - | 4-9 | - |
| Nitroceluloză | - | - | - | - | - | 65-70 |

Pe baza rezultatelor cercetărilor anterioare [52,137-139], în etapa cercetărilor întreprinse la ATM s-a studiat comportarea a 3 rețete pentru compoziția pirotehnică culoare roșie.

Tabel nr. 3 Rețete de compoziții pirotehnice de culoare roșie

| Component/Procente | CR-1 | CR-2 | CR-3 |
|--------------------------|------|------|------|
| Azotat de stronțiu | 57 | 60 | 65 |
| Magneziu | 22 | 17 | 13 |
| Policlorură de vinil PVC | 17 | 18 | 15 |
| Iditol | 4 | 5 | 7 |

4.1.3. Realizarea compozițiilor pirotehnice de culoare verde

Tabel 4 Compoziții pirotehnice culoare verde

| Component/ Procente | Verde 1 | Verde 2 | Verde 3 | Verde 4 | Verde 5 | Verde 6 | Verde7 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Azotat de bariu | 15-22 | - | 20-28 | - | 47-56 | - | 66 |
| Carbonat de bariu | - | 19-25 | - | - | - | 15-25 | - |
| Perclorat de potasiu | 24-33 | 21-32 | 33-47 | 33-47 | - | - | - |
| PVC | 7-12 | 8-15 | 9-15 | 9-15 | 4-9 | 7-12 | 15 |
| Azotat de potasiu | 25-32 | 26-33 | 9-15 | 9-15 | - | - | - |
| Dextrină | 5-10 | 7-10 | 5-10 | 5-10 | - | - | - |
| Oxalat de bariu | - | - | - | 25-32 | - | - | - |
| Magneziu | - | - | - | - | 21-27 | - | 12 |
| Iditol | - | - | - | - | 4-9 | - | 7 |
| Șelac | - | - | - | - | 4-9 | - | - |
| Nitroceluloză | - | - | - | - | - | 65-70 | - |

4.1.4 Realizarea compozițiilor pirotehnice de culoare albastru-violet

Compoziții pirotehnice de culoare albastră și violete studiate și puse în fabricație la Orăștie

Tabel nr.5 Compoziții pirotehnice culoare albastră

| Component/Procente | Albastru 1 | Albastru 2 | Albastru 3 | Albastru 4 | Albastru 5 | Albastru 6 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Perclorat de potasiu | 65-72 | 62-69 | 64-70 | 65-72 | 65-75 | 55-65 |
| Oxid de cupru CuO | 10-16 | - | - | - | 10-18 | - |
| Policlorură de vinil PVC | 10-16 | 10-16 | 10-16 | 9-15 | 10-16 | 10-16 |
| Dextrină | 3-10 | 5-10 | 5-10 | 3-10 | - | - |
| $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | - | 12-18 | - | - | - | 15-24 |
| $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | - | - | 12-17 | - | - | - |
| Cupru metalic | - | - | - | 10-16 | - | - |
| Urotropină | - | - | - | - | 3-10 | - |
| Clorură de amoniu | - | - | - | - | 3-5 | - |
| Sulf | - | - | - | - | - | 16-25 |

4.1.5. Realizarea compozițiilor pirotehnice de culoare galbenă

Pentru obținerea culorii galbene s-au folosit ca săruri de colorare a flăcării în galben azotatul de sodiu, oxalatul de sodiu și criolitul. În tabelul nr.6 sunt prezentate, 4 rețete de compoziții pirotehnice de culoare galbenă cercetate și lansate în fabricație la Oraștie.

Tabel nr.6 Rețete de compoziții pirotehnice pentru culoarea galbenă

| Componenți/ Procente | Galben 1 | Galben 2 | Galben 3 | Galben 4 |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Perclorat de potasiu | 46-52 | 42-52 | 45-53 | - |
| Azotat de sodiu | 25-33 | - | - | - |
| PVC | 7-12 | 9-12 | 9-15 | 7-12 |
| Dextrină | 5-10 | 5-10 | 5-10 | - |
| Oxalat de sodiu | - | 22-31 | - | 15-25 |
| Criolit | - | - | 26-35 | - |
| Nitroceluloză | - | - | - | 65-70 |

Rețetele 1-3 au ca liant dextrina, iar rețeta 4 are nitroceluloza ca liant și oxidant. Toate rețetele conțin policlorură de vinil între 7-15% care are și proprietăți de liant.

4.2. Realizarea de compoziții pirotehnice de iluminare și mascare în infraroșu conținând politetrafluoretilenă

4.2.1. Scopul studiilor experimentale de realizare a compozițiilor FLARE

Cercetările pentru obținerea în țară a compozițiilor pirotehnice tip FLARE pe bază de combustibil metalic (magneziu, aluminiu, titan, aliaj aluminiu-magneziu) și politetrafluoretilenă au fost coordonate de Centrul de Cercetare Științifică pentru Forțele Navale Constanța, partea de compoziție pirotehnică s-a efectuat la SC Rompiro SA Orăștie.

După calculele chimice rezultă că o compoziție pirotehnică în care magneziul ar reacționa total cu fluorul conținut în politetrafluoretilenă ar conține 32.43% magneziu și restul PTFE

La ATM București , pe baza experienței acumulate în cercetările de la Orăștie s-au proiectat 6 compoziții pirotehnice capcană termice.

Tabel nr. 7 Rețete de compoziții pirotehnice cu PTFE și iditol (% masa)

| Cod/Component | PTFE | Mg | Ti | Al | Al-Mg | Liant | C |
|---------------|------|------|------|------------------|-------|-------|-----|
| CAP-1 | 56.5 | 34.0 | - | - | - | 9,5 | - |
| CAP-2 | 56.5 | 34.0 | - | - | - | 8,5 | 1.0 |
| CAP-3 | 70.0 | - | - | 24.0 | - | 6.0 | - |
| CAP-4 | 70.0 | - | - | 24.0 sort Al PL5 | - | 6.0 | - |
| CAP-5 | 64.0 | - | 30.0 | - | - | 6.0 | - |
| CAP-6 | 64.0 | - | - | - | 30.0 | 6.0 | - |

Pentru aceste compoziții s-au determinat următoarele caracteristicile de performanță: temperatura de inițiere, căldura de explozie, volumul specific, temperatura flăcării pentru CAP-2, precum și comportarea lor la acțiunea flăcării.

5. STUDII PRIVIND CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ, DE SIGURANȚĂ ȘI PERFORMANȚĂ A COMPOZIȚIILOR PIROTEHNICE

La ATM București s-au studiat 10 rețete de compoziții pirotehnice, trei de culoare roșie, una verde și 6 compoziții cu politetrafluoretilenă în componență. Pentru aceste compoziții s-au determinat caracteristicile: fizico-chimice, de siguranță și de performanță.

5.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice a compozițiilor pirotehnice

Pentru studierea caracteristicilor compozițiilor pirotehnice cercetate la ATM București s-au făcut determinări ale densității gravimetrice, determinări de granulație, higroscopicitate , conținut în umiditate și substanțe volatile. Aceste determinări s-au făcut respectând procedurile de laborator care sunt făcute după standarde naționale și internaționale[140-143,154].

Determinarea densității gravimetrice (densitatea în gramadă)

S-a observat că densitatea gravimetrică medie variază între 1.540-1.544 g/cm³.ompoziția

Determinarea granulației

Determinarea granulației pentru cele 10 compoziții pirotehnice s-a efectuat conform procedurii ATM folosind un aparat standardizat [141].Compozițiile pirotehnice au granulația cuprinsă între sitele 0.2 și 0.8.

Determinarea higroscopicității

Această determinare are ca scop determinarea conținutului de apă absorbit de oxidant .

Rezultatele medii ale determinărilor de higroscopicitate pe cele 10 compoziții pirotehnice au indicat un nivel al higroscopicității acceptabil sub 1%.

Determinarea conținutului de umiditate și substanțe volatile

Rezultatele medii ale determinărilor pentru conținutul de volatile, efectuate pe cele zece compoziții pirotehnice indică valori sub 0.9%.

5.2. Determinarea caracteristicilor de siguranță a compozițiilor pirotehnice

Scopul acestor încercări este de a determina gradul de risc asociat la operațiile de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice. S-au studiat sensibilitatea la frecare, sensibilitatea de impact, sensibilitatea la descărcări electrostatice precum și stabilitatea chimică a compozițiilor pirotehnice la proba sub vid.

Aceste determinări s-au făcut în laboratorul ATM respectând procedurile de lucru, standardele naționale și internaționale.

5.2.1. Sensibilitatea la frecare. Metoda cu aparatul BAM

Scopul încercării este de a determina gradul de risc asociat la operațiile de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice.

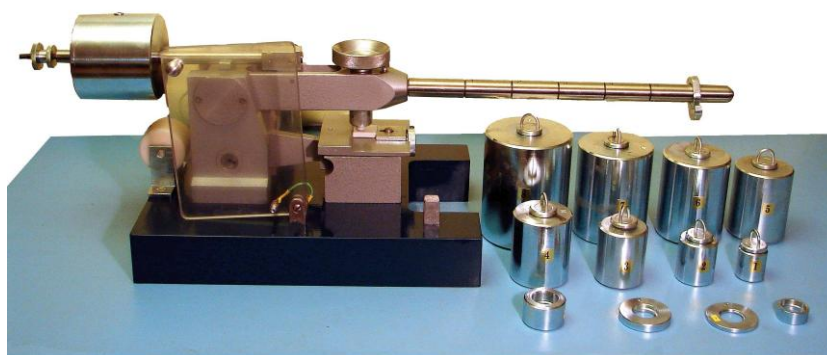


Figura nr.1. Aparatul BAM pentru determinarea sensibilității la frecare

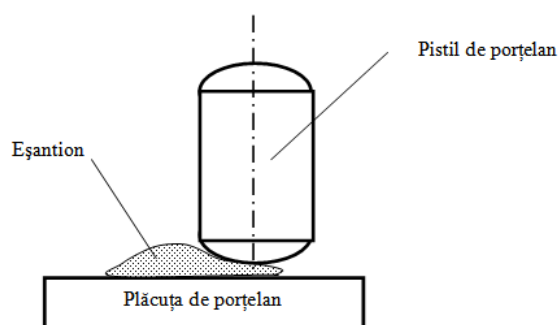


Figura nr.2. Configurația de testare: pistol, plăcuță cu eșantion

Rezultatele obținute arată că toate cele zece compoziții prezintă o sensibilitate extrem de scăzută la frecare (nici o reacție la forțe de apăsare 360N), indicând faptul că gradul de risc asociat operațiilor de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice este foarte scăzut.

5.2.2 Determinarea experimentală a sensibilității la impact

Scopul acestei determinări este acela de a verifica sensibilitatea compozițiilor pirotehnice la șocuri mecanice accidentale care pot provoca inițierea compoziției pirotehnice.

Rezultatele obținute arată că toate cele zece compoziții prezintă o sensibilitate extrem de scăzută la impact, indicând faptul că gradul de risc asociat operațiilor de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice este foarte scăzut.

5.2.3. Determinarea experimentală a sensibilității la descărcări electrostatice

Scopul încercării este de a determina energia electrică minimă de descărcare necesară pentru inducerea unei reacții în materialul exploziv sau într-o compoziție pirotehnică [146].

În lucrarea de față testele privind sensibilitatea la descărcări electrostatice au fost efectuate conform standardului SR EN 13938-2:2005, care reprezintă versiunea română a standardului european EN 13938-2:2004 [147,148].

Rezultatele obținute indică faptul că cele zece compoziții pirotehnice studiate prezintă o sensibilitate redusă la descărcări electrostatice, energia de inițiere este mai mare de 5 J.

5.2.4. Stabilitatea chimică a compozițiilor pirotehnice. Proba sub vid

Scopul încercării este de a evalua stabilitatea chimică prin determinarea creșterii de presiune ca urmare a solicitării la îmbătrânire artificială o perioadă dată.

Stabilitatea chimică a pulberilor, explozivilor și compozițiilor pirotehnice este o caracteristică foarte importantă din punctul de vedere al siguranței operațiilor de transport, mânăuire, depozitare și utilizare.

Cu negru este temperatura băii, cu maro este variația temperatura mediului ambiant, iar cu roz sau albastru este variația presiunii în mbari.

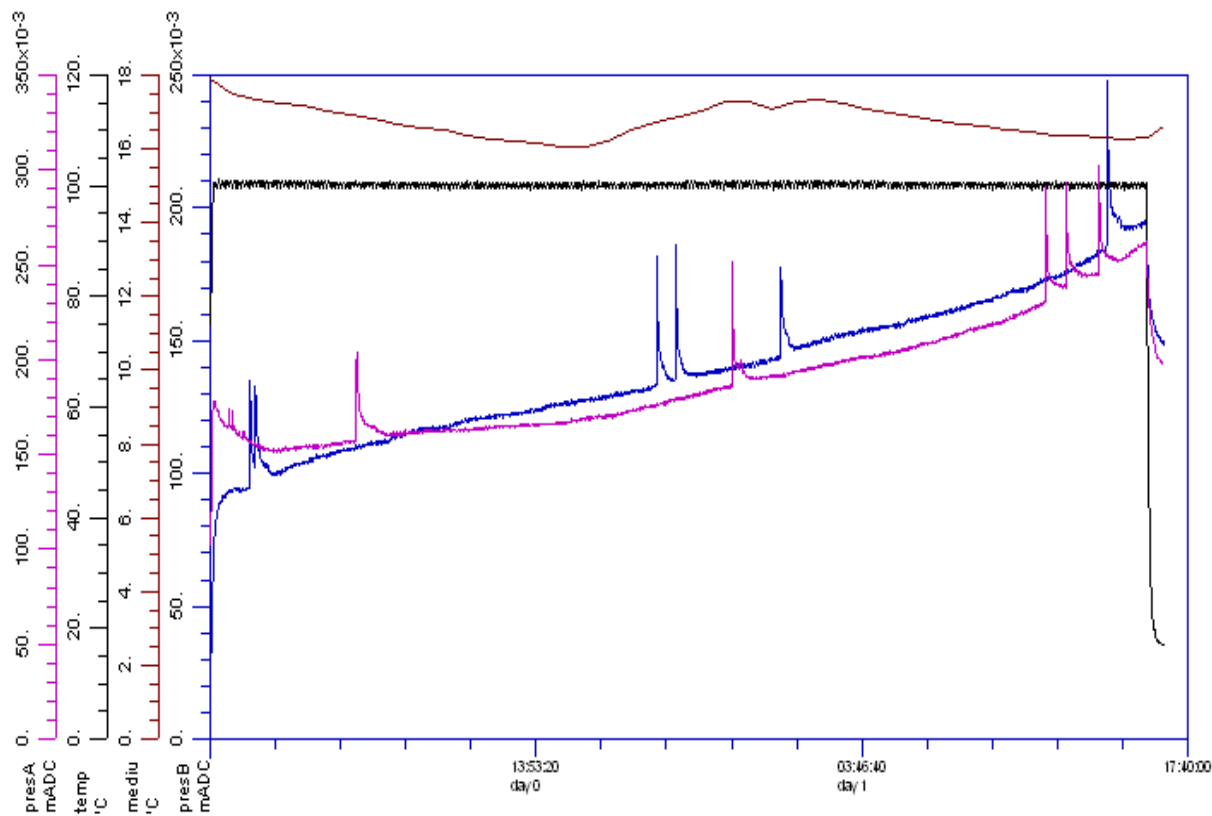


Fig.nr.3 Determinarea stabilității chimice pentru compoziția pirotehnică CAP-2

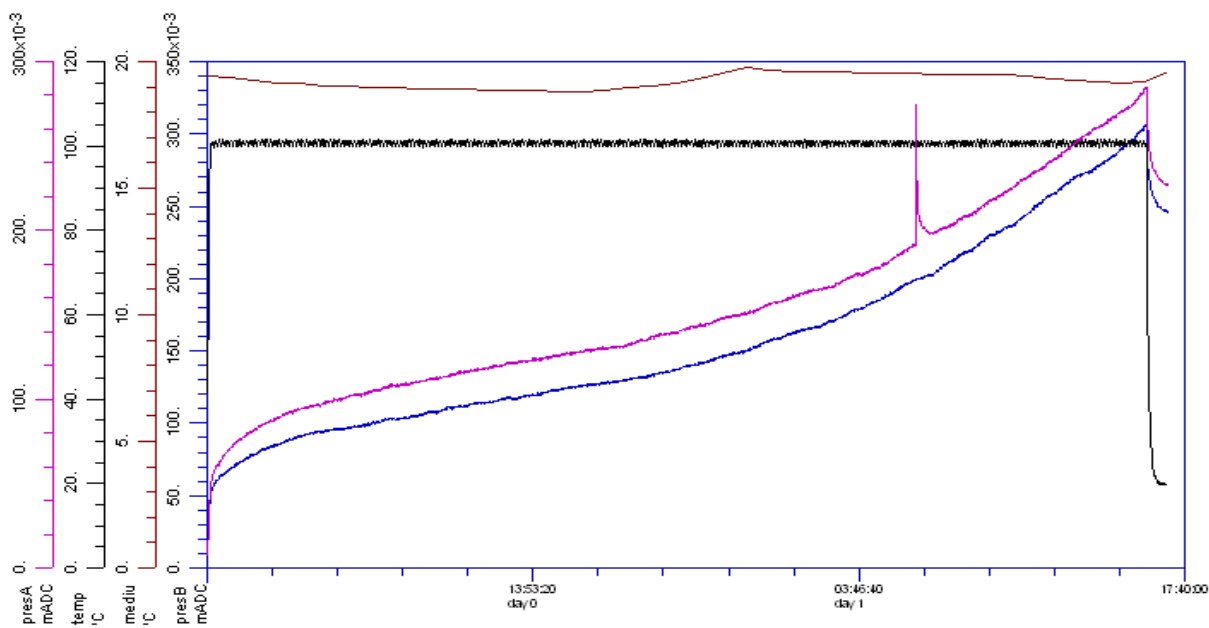


Figura nr.4 Determinarea stabilității chimice pentru compoziția pirotehnică V

În figurile nr.3-4 sunt prezentate variațiile presiunii pe timpul celor 40 de ore de test. Prelucrarea rezultatelor experimentale obținute este prezentată în tabelul nr.8.

Tabel nr.8 Rezultate stabilitate chimică compoziții pirotehnice

| Nr.crt. | Compozitie | canal | Vc | Vt | m | d | P1 | t1 | P2 | t2 | Vsp | Vsp*(cm3/g) |
|---------|------------|-------|-------|------|---|------|---------|-------|---------|-------|---------|-------------|
| 1 | CAP-1 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.004 | 20.85 | 0.216 | 20.27 | 4.15049 | 0.83009895 |
| | | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.008 | 17.94 | 0.1971 | 16.64 | 3.66991 | 0.73398235 |
| 2 | CAP-2 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.002 | 17.94 | 0.14807 | 16.64 | 2.89562 | 0.57912424 |
| | | | | | | | | | | | | 0.6565533 |
| 3 | CAP-3 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.005 | 14.7 | 0.17 | 19.66 | 3.23526 | 0.64705137 |
| 4 | CAP-4 | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.00607 | 22.35 | 0.255 | 21.22 | 4.75552 | 0.95110467 |
| 5 | CAP-5 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.008 | 22.92 | 0.2055 | 21.48 | 3.85135 | 0.77027045 |
| 6 | CAP-6 | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.002 | 17.31 | 0.1505 | 16.38 | 2.88414 | 0.57682895 |
| 7 | CR-1 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.007 | 17.91 | 0.1326 | 16.81 | 2.48875 | 0.4977492 |
| 8 | CR-2 | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.0046 | 22.68 | 0.2182 | 21.53 | 4.07617 | 0.81523418 |
| | | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.002 | 18.54 | 0.24687 | 18.76 | 4.71682 | 0.94336416 |
| 9 | CR-3 | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.005 | 18.54 | 0.2331 | 18.76 | 4.48856 | 0.89771129 |
| | | | | | | | | | | | | 0.92053772 |
| 10 | V | A | 21.35 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.003 | 19.45 | 0.2265 | 19.62 | 4.29253 | 0.85850535 |
| | | B | 21.8 | 2.75 | 5 | 1.54 | 0.007 | 19.45 | 0.245 | 19.62 | 4.66961 | 0.93392181 |
| | | | | | | | | | | | | 0.89621358 |

Unde:

Vc-volum tub de sticlă, Vt- volum traductor, m-masa compoziție pirotehnică, d-densitate, P1-presiunea inițială, T1-temperatura inițială, P2-presiunea finală, T2-temperatura finală
Vsp-volum de gaze degajat de probă, Vsp*-volum specific

Criteriul de acceptare este ca valoarea rezultată să fie mai mică de 1 cm³/g norma europeana la 40 ore sau sub 2 cm³/g norma SUA la 48 ore, deci compozițiile pirotehnice analizate au trecut testul, fiind considerată stabile.

5.3 Determinarea caracteristicilor de performanță ale compozițiilor pirotehnice

Pentru compozițiile pirotehnice studiate la ATM București s-au determinat următoarele mărimi care caracterizează performanțele: temperatura de inițiere, căldura de explozie, volumul specific, temperatura , viteza și debitul de combustie, intensitatea luminoasă, temperatura de autoaprindere utilizând DTA, precum și comportarea lor la acțiunea flăcării.

5.3.1. Determinarea temperaturii de inițiere

Procedura constă în determinarea temperaturii la care o masă dată de material exploziv, sau o compoziție pirotehnică este încălzită într-un regim termic controlat (20°C/min. sau 5°C/min.), în anumite condiții date, suferă o transformare explozivă (cu apariția flăcării, fumului sau pocnetului)[150]. Temperatura de inițiere a transformării explozive se va considera valoarea minimă a temperaturii la care s-a realizat transformarea explozivă (apariție fum, flacără sau pocnet). Compoziția pirotehnică cu temperatura de inițiere cea mai mică este cea pentru culoarea verde, valoarea acesteia este de circa 240°C.

Compozițiile de semnalizare de culoare roșie, CR1,CR2 și CR3 au temperatura de inițiere mult mai mare la circa 450°C, aceasta se datorează temperaturii mari de descompunere a azotatului

de stronțiu. Compozițiile pirotehnice pentru capcane termice CAP-1, CAP-2, CAP-3, CAP-4, CAP-5 și CAP-6 au temperaturile de inițiere cele mai mari de circa 480°C și este dată de descompunerea politetrafluoretilenei.

În tabelul nr. 9 sunt prezentate valorile medii obținute prin 2x3 probe pentru fiecare tip de compoziție.

Tabelul nr.9 Rezultatele obținute la determinarea temperaturii de inițiere

| Nr. crt. | Compoziție pirotehnică % | Cod | Nr. Probe | Temp. inițiere (°C) | Reacție |
|----------|--|-------|-----------|---------------------|----------------|
| 1 | Mg 24, PTFE 56.5, Iditol 9.5 | CAP-1 | 2 | 498 | Flacără și fum |
| 2 | Mg34,PTFE 56.5, Iditol 8.5, C1 | CAP-2 | 2 | 521 | Flacără și fum |
| 3 | Al 24, PTFE 70, Iditol 6 | CAP-3 | 2 | 482 | Flacără și fum |
| 4 | Al sort PL5 24, PTFE 70, Iditol 6 | CAP-4 | 2 | 480 | Flacără și fum |
| 5 | Ti 30, PTFE 64, Iditol 6 | CAP-5 | 2 | 489 | Flacără și fum |
| 6 | Aliaj AlMg 30, PTFE 64, Iditol 6 | CAP-6 | 2 | 503 | Flacără și fum |
| 7 | Mg22, Sr(NO ₃) ₂ 57, PVC 17, Iditol 4 | CR1 | 3 | 485 | Flacără și fum |
| 8 | Mg17, Sr(NO ₃) ₂ 60, PVC 18, Iditol 5 | CR2 | 3 | 488 | Flacără și fum |
| 9 | Mg13, Sr(NO ₃) ₂ 65, PVC 15, Iditol 7 | CR3 | 3 | 491 | Flacără și fum |
| 10 | Mg12, Ba(NO ₃) ₂ 66 , PVC15, Iditol 7 | V | 3 | 242 | Flacără și fum |

5.3.2.Determinarea căldurii de explozie

Metoda experimentală de determinare a căldurii de explozie se bazează pe măsurarea variației de temperatură a apei din calorimetru. Inițierea transformării se face în bomba calorimetrică, deci reacția va avea loc la volum constant [151].

Tabelul nr. 10 Rezultatele obținute la determinarea căldurii de explozie

| Probă | Cod | Q [kcal/kg] |
|--|-------|-------------|
| Mg 24, PTFE 56.5, Iditol 9.5 | CAP-1 | 1233,5 |
| Mg34,PTFE 56.5, Iditol 8.5, C1 | CAP-2 | 1401,6 |
| Al sort PL5 24, PTFE 70, Iditol 6 | CAP-4 | 1205,4 |
| Aliaj AlMg 30, PTFE 64, Iditol 6 | CAP-6 | 1435,8 |
| Mg22, Sr(NO ₃) ₂ 57, PVC 17, Iditol 4 | CR-1 | 1016,0 |
| Mg17, Sr(NO ₃) ₂ 60, PVC 18, Iditol 5 | CR-2 | 985,7 |
| Mg13, Sr(NO ₃) ₂ 65, PVC 15, Iditol 7 | CR-3 | 893,5 |
| Mg12, Ba(NO ₃) ₂ 66 , PVC15, Iditol 7 | V | 865,1 |

Rezultatele medii obținute în urma determinărilor experimentale pentru determinarea căldurii de explozie a celor opt compoziții pirotehnice sunt prezentate în tabelul nr.10.

Se observă că cea mai mare valoare a căldurii de expoziție o are rețeta CAP-6, urmează rețeta CAP-2. La rețetele de culoare roșie CR1, CR 2, CR3 căldura cea mai mare o are rețeta CR1 cu un conținut mai mare de magneziu.

5.3.3. Determinarea volumului specific

Mărimea volumului specific determinată pe cale experimentală diferă de valoarea teoretică și datorită faptului că vaporii de apă rezultați în bombă ca urmare a descompunerii explozive condensează la temperatura la care se efectuează încercarea.

Tabel.nr.11 Volum specific

| Proba | Proba | V _{osp} [l/kg] |
|--|-------|-------------------------|
| Mg 24, PTFE 56.5, Iditol 9.5 | CAP-1 | 170,9 |
| Mg34,PTFE 56.5, Iditol 8.5, C1 | CAP-2 | 132,0 |
| Al sort PL5 24, PTFE 70, Iditol 6 | CAP-4 | 144,5 |
| Aliaj AlMg 30, PTFE 64, Iditol 6 | CAP-6 | 278,9 |
| Mg22, Sr(NO ₃) ₂ 57, PVC 17, Iditol 4 | CR-1 | 256,8 |
| Mg17, Sr(NO ₃) ₂ 60, PVC 18, Iditol 5 | CR-2 | 273,4 |
| Mg13, Sr(NO ₃) ₂ 65, PVC 15, Iditol 7 | CR-3 | 312,9 |
| Mg12, Ba(NO ₃) ₂ 66 , PVC15, Iditol 7 | V | 329,2 |

5.3.4. Determinarea temperaturii, vitezei și debitului de combustie

Principiul metodei experimentale de determinare a temperaturii de combustie constă în măsurarea intensității radiației emise pe lungimea de undă de 0,9 micrometri de o anumită suprafață de compoziție aflată în combustie și transformarea acesteia printr-o funcție a aparatului în valoare a temperaturii[153,154].

Determinarea temperaturii de combustie s-a realizat cu ajutorul unui pirometru IRCON ULTIMAX 50P (Figura nr.5)





Figura.nr.5 Modul de executare a testului de determinare a temperaturii de combustie
Se pornește pirometrul și se începe măsurarea temperaturii[153,154].

5.3.4.1.Determinarea vitezei de combustie pentru compoziția pirotehnică de culoare roșie

Pentru determinarea și calculul caracteristicilor acestor compoziții pirotehnice s-au presat câte 14 cilindri din fiecare compoziție pirotehnică la două presiuni de de presare: 751 bari respectiv 1352 bari. Cilindrii presăți au fost cântăriți și li s-a măsurat înălțimea și diametrul.

Tabelul nr. 12 - CR1 – valori pentru presiunea de presare de 751 bari

| Nr. | p | h | Ø | m | S | V | ρ | Δt | u | Debit | D* |
|------------|------------|--------------|-------------|--------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| crt. | bar | mm | mm | g | cm ² | cm ³ | g/cm ³ | s | mm/s | g/s | g/s |
| 1 | 751 | 27.02 | 11.7 | 4.133 | 1.07 | 2.904 | 1.424 | 10.4 | 2.60 | 0.40 | 0.40 |
| 2 | 751 | 25.82 | 11.7 | 4.011 | 1.07 | 2.775 | 1.446 | 8.97 | 2.88 | 0.45 | 0.45 |
| 3 | 751 | 26.01 | 11.7 | 4.249 | 1.07 | 2.795 | 1.520 | 10 | 2.60 | 0.42 | 0.42 |
| 4 | 751 | 24.78 | 11.7 | 3.926 | 1.07 | 2.663 | 1.474 | 8.59 | 2.88 | 0.46 | 0.46 |
| 5 | 751 | 26.02 | 11.7 | 4.088 | 1.07 | 2.796 | 1.462 | 10.01 | 2.60 | 0.41 | 0.41 |
| 6 | 751 | 25.98 | 11.7 | 4.121 | 1.07 | 2.792 | 1.476 | 9.3 | 2.79 | 0.44 | 0.44 |
| med | 751 | 25.94 | 11.7 | 4.088 | 1.07 | 2.787 | 1.467 | 9.55 | 2.72 | 0.43 | 0.43 |

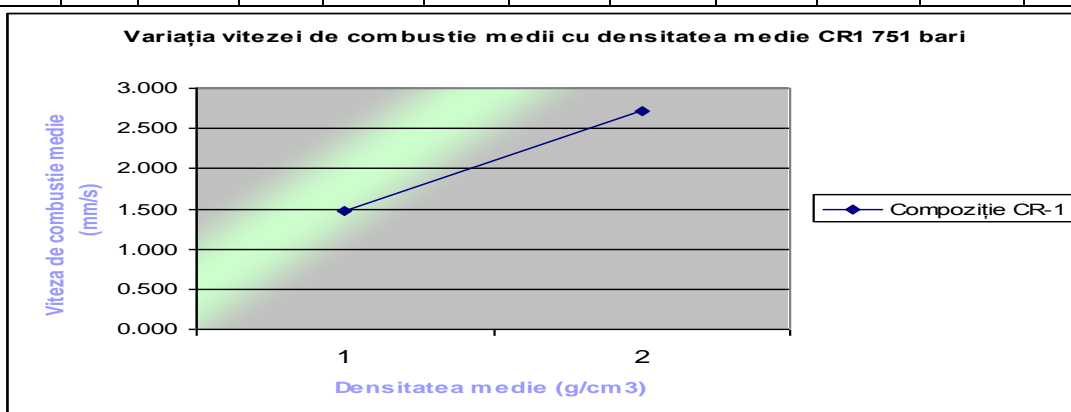


Figura nr.6 Variația vitezei de combustie cu densitatea pentru compoziția CR-1

Tabel nr.13 CR1 – valori pentru presiunea de presare de 1352 bari

| Nr. | p | h | Ø | m | S | V | dens | Δt | u | Debit | D* |
|------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| crt. | bar | mm | mm | g | cm2 | cm3 | g/cm3 | s | mm/s | g/s | g/s |
| 1 | 1352 | 22.87 | 11.7 | 4.228 | 1.07 | 2.458 | 1.720 | 8.8 | 2.60 | 0.48 | 0.48 |
| 2 | 1352 | 22.93 | 11.7 | 4.291 | 1.07 | 2.464 | 1.742 | 9.1 | 2.52 | 0.47 | 0.47 |
| 3 | 1352 | 23.07 | 11.7 | 4.299 | 1.07 | 2.479 | 1.734 | 9 | 2.56 | 0.48 | 0.48 |
| 4 | 1352 | 23.08 | 11.7 | 2.082 | 1.07 | 2.480 | 0.839 | 10 | 2.31 | 0.21 | 0.21 |
| 5 | 1352 | 23.63 | 11.7 | 5.316 | 1.07 | 2.539 | 2.094 | 8.8 | 2.69 | 0.60 | 0.60 |
| 6 | 1352 | 23.26 | 11.7 | 4.255 | 1.07 | 2.499 | 1.702 | 11 | 2.11 | 0.39 | 0.39 |
| 7 | 1352 | 23.93 | 11.7 | 4.310 | 1.07 | 2.571 | 1.676 | 10 | 2.35 | 0.42 | 0.42 |
| med | 1352 | 23.25 | 11.7 | 4.112 | 1.07 | 2.499 | 1.644 | 9.56 | 2.45 | 0.44 | 0.44 |

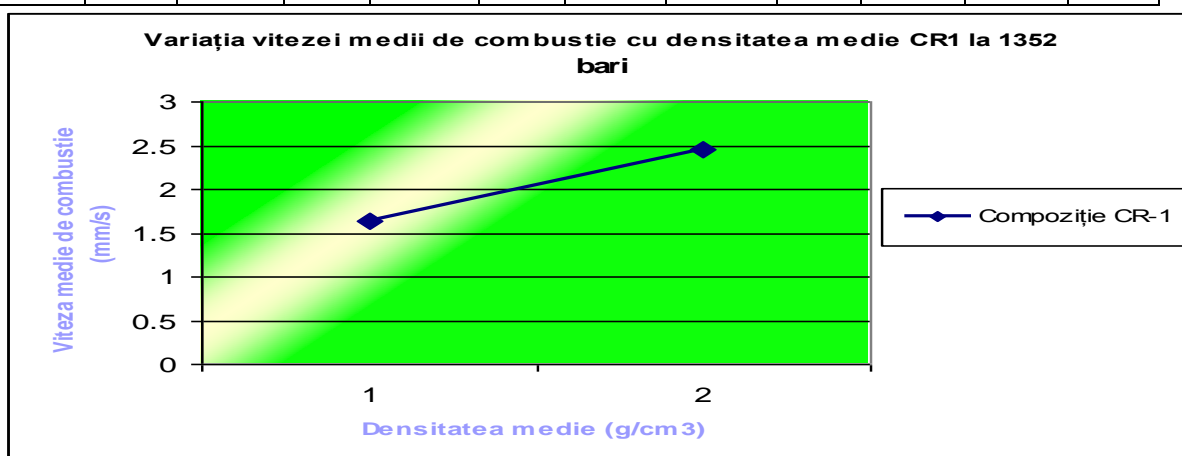


Figura nr.7 Variația vitezei de combustie cu densitatea pentru compoziția CR-1

Tabelul nr. 14 – CR2 – valori pentru presiunea de presare de 751 bari

| Nr. | p | h | Ø | m | S | V | dens | Δt | u | Debit | D* |
|------------|------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| crt. | bar | mm | mm | g | cm2 | cm3 | g/cm3 | s | mm/s | g/s | g/s |
| 1 | 751 | 21.59 | 11.7 | 3.883 | 1.07 | 2.320 | 1.674 | 10.6 | 2.037 | 0.37 | 0.37 |
| 2 | 751 | 22.05 | 11.7 | 3.598 | 1.07 | 2.369 | 1.518 | 12 | 1.838 | 0.30 | 0.30 |
| 3 | 751 | 22.49 | 11.7 | 3.533 | 1.07 | 2.417 | 1.462 | 13.2 | 1.704 | 0.27 | 0.27 |
| 4 | 751 | 22.78 | 11.7 | 3.677 | 1.07 | 2.448 | 1.502 | 10.2 | 2.233 | 0.36 | 0.36 |
| 5 | 751 | 22.83 | 11.7 | 3.514 | 1.07 | 2.453 | 1.432 | 13.7 | 1.666 | 0.26 | 0.26 |
| 6 | 751 | 22.39 | 11.7 | 3.645 | 1.07 | 2.406 | 1.515 | 11 | 2.035 | 0.33 | 0.33 |
| 7 | 751 | 22.93 | 11.7 | 3.486 | 1.07 | 2.464 | 1.415 | 11.4 | 2.011 | 0.31 | 0.31 |
| med | 751 | 22.44 | 11.7 | 3.619 | 1.07 | 2.411 | 1.503 | 11.7 | 1.932 | 0.31 | 0.31 |

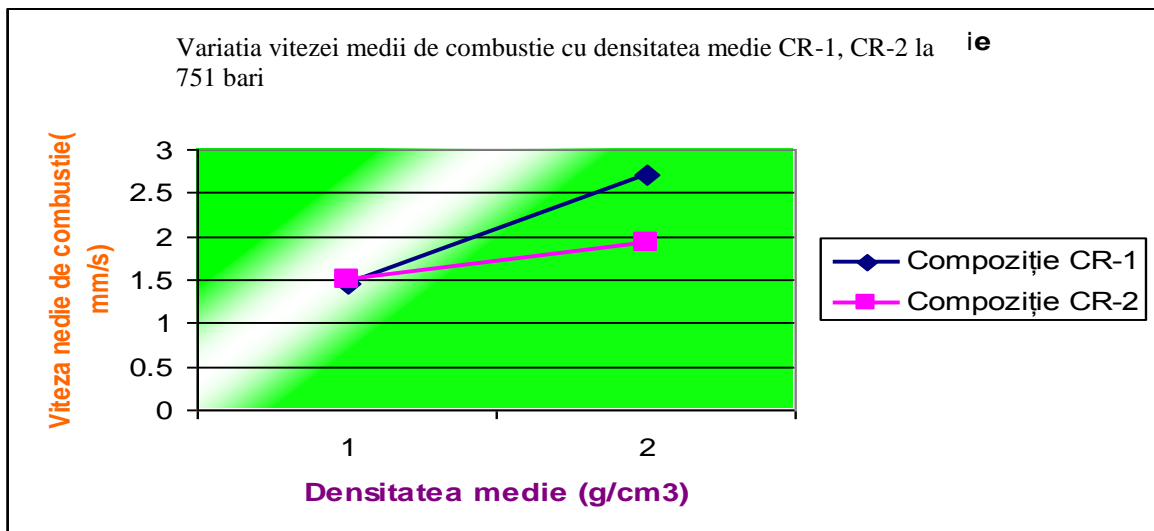


Figura nr. 8 Variația vitezei medii de combustie cu densitatea CR-1, CR-2

Tabelul nr. 15 – CR2 – valori pentru presiunea de presare de 1352 bari

| Nr. crt. | p bar | H Mm | Ø mm | m g | S cm ² | V cm ³ | dens g/cm ³ | Δt s | u mm/s | Debit g/s | D* g/s |
|----------|-------|-------|------|-------|-------------------|-------------------|------------------------|-------|--------|-----------|--------|
| 1 | 1352 | 21.37 | 12 | 3.927 | 1.07 | 2.296 | 1.710 | 13 | 1.644 | 0.30 | 0.30 |
| 2 | 1352 | 21.5 | 12 | 3.681 | 1.07 | 2.310 | 1.593 | 12.7 | 1.693 | 0.29 | 0.29 |
| 3 | 1352 | 20.42 | 12 | 3.608 | 1.07 | 2.194 | 1.644 | 12.7 | 1.608 | 0.28 | 0.28 |
| 4 | 1352 | 20.67 | 12 | 3.975 | 1.07 | 2.221 | 1.789 | 12.1 | 1.708 | 0.33 | 0.33 |
| 5 | 1352 | 21 | 12 | 4.096 | 1.07 | 2.257 | 1.815 | 13.5 | 1.556 | 0.30 | 0.30 |
| 6 | 1352 | 21.63 | 12 | 3.918 | 1.07 | 2.324 | 1.686 | 12.5 | 1.730 | 0.31 | 0.31 |
| 7 | 1352 | 21.19 | 12 | 3.904 | 1.07 | 2.277 | 1.714 | 14 | 1.514 | 0.28 | 0.28 |
| med | 1352 | 21.11 | 12 | 3.873 | 1.07 | 2.269 | 1.708 | 12.93 | 1.636 | 0.30 | 0.30 |

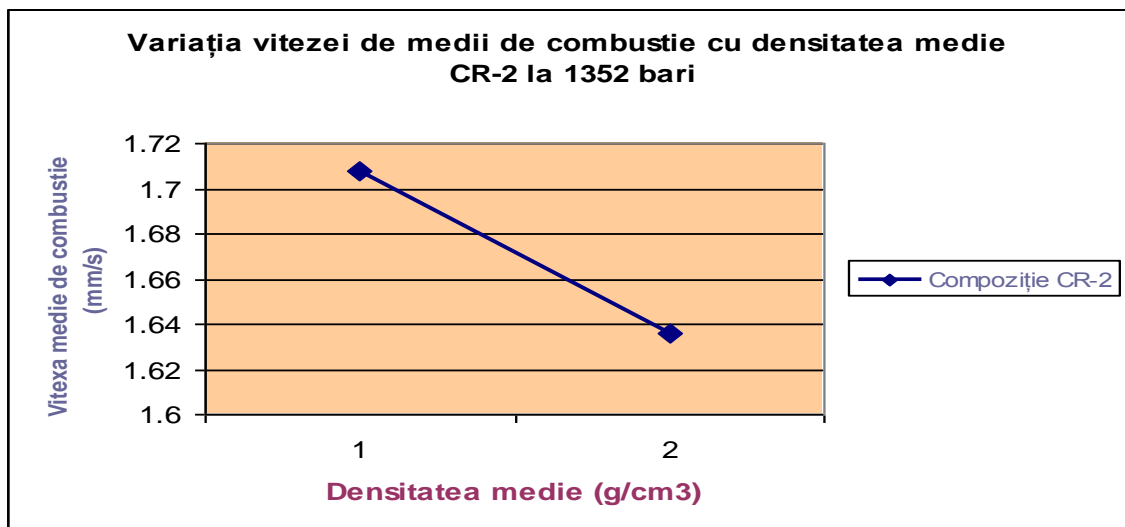


Figura nr. 9 - Variația vitezei medii de combustie cu densitatea

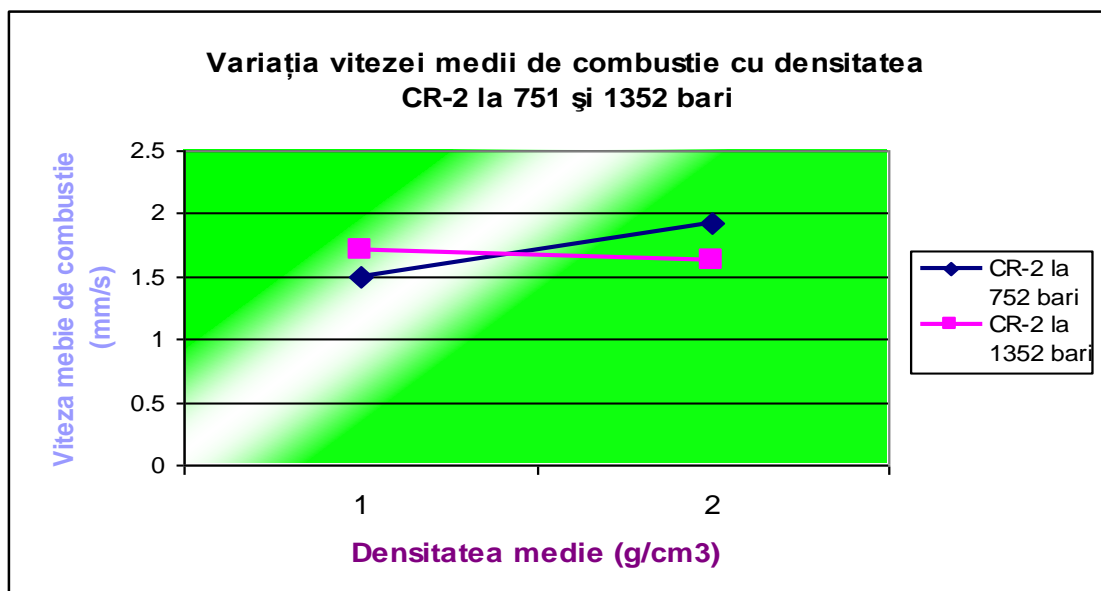


Figura nr. 10- Variația vitezei medii de combustie cu densitatea

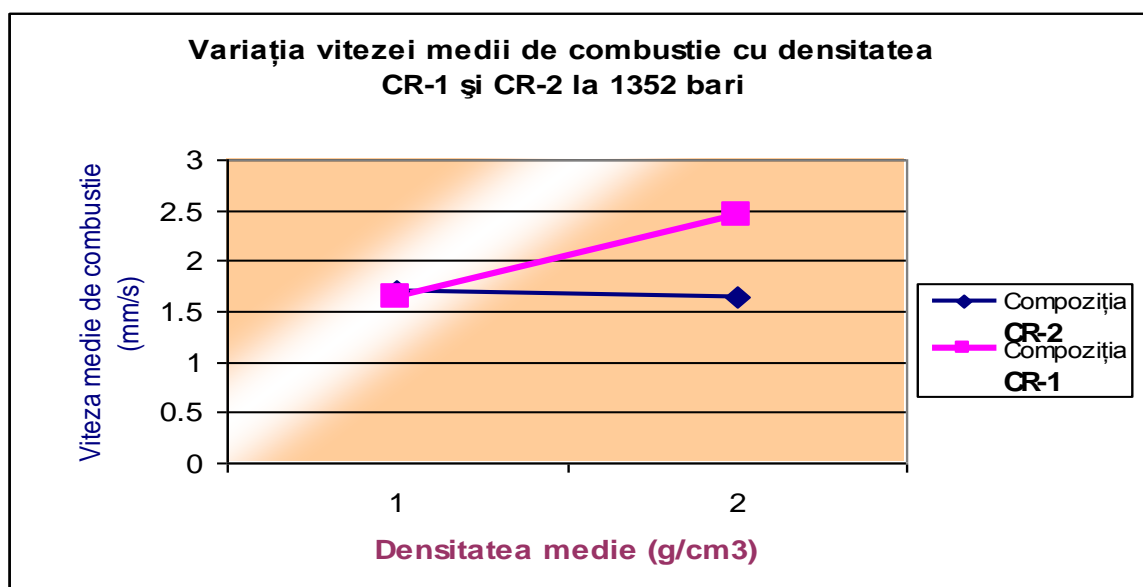


Figura nr. 11 - Variația vitezei medii de combustii cu densitatea

În urma procesului de fabricație s-au obținut 200g compoziție pirotehnică de culoare roșie CR3 din care s-au încărcat 30,3g în 14 calupuri de compoziție de forma cilindrică.

Determinarea vitezei de combustie a comprimatelor pirotehnice prin metoda cronometrică se bazează pe măsurarea timpului de combustie al comprimatului pirotehnic de încercare și calculul vitezei de combustie liniare.

Timpul a fost măsurat cu cronometru acționat manual deoarece a fost măsurată o durată de timp de ordinul secundelor și zecilor de secunde. Timpul a mai fost înregistrat și pe camera de filmare SONY.

5.3.4.2 Determinarea vitezei de combustie pentru compoziția pirotehnică de culoare verde

În urma procesului de fabricație s-au obținut 200g compoziție pirotehnică de culoare verde, din care s-au prelevat 27.7g și s-a presat o cantitate de 1.979 g, obținând 14 pastile de formă cilindrică cu următoarele dimensiuni, vezi Tabel nr.43.

În tabelul nr.16 sunt trecute valorile vitezei de combustie pentru compozițiile pirotehnice de semnalizare culoare roșie CR-3 și verde V.

Tab.nr.16 Viteza de combustie comparativă a compozițiilor CR-3 și V

| Roșu | Δx [mm] | Δt [s] | u [mm/s] | Verde | Δx [mm] | Δt [s] | u [mm/s] |
|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 55 | 43 | 1.279 | 1 | 49.17 | 36.49 | 1.347 |
| 2 | 54 | 50.1 | 1.077 | 2 | 49 | 29.3 | 1.672 |
| media | - | - | 1.178 | media | - | - | 1.50 |

Volumul mediu calculat al unui pastile de compoziție pirotehnică verde este 1.0699 cm³, iar densitatea medie calculată este de 1.851g/cm³[136].

Tabel nr.17 Caracteristici pastile pirotehnice presate de culoare verde V

| Înălțime (mm) | Diametru (mm) | Volum (cm³) | Densitate (g/cm³) |
|--------------------------------|--------------------------------|---|---|
| 9.6 | 11.76 | 1.042 | 1.899 |
| 9.82 | 11.77 | 1.068 | 1.853 |
| 9.96 | 11.76 | 1.081 | 1.831 |
| 9.98 | 11.75 | 1.082 | 1.829 |
| 10.17 | 11.75 | 1.102 | 1.796 |
| 9.55 | 11.78 | 1.040 | 1.903 |
| 9.69 | 11.77 | 1.054 | 1.878 |
| 9.89 | 11.77 | 1.076 | 1.839 |
| 9.68 | 11.81 | 1.060 | 1.867 |
| 10.13 | 11.77 | 1.102 | 1.796 |
| 9.85 | 11.76 | 1.069 | 1.851 |
| 9.82 | 11.78 | 1.070 | 1.850 |
| 9.35 | 11.76 | 1.015 | 1.950 |
| 10.19 | 11.82 | 1.118 | 1.770 |

Pentru a determina viteza de combustie a compoziției s-au format două calupuri de ardere de înălțimi: 49.17mm, respectiv 49 mm care au ars timp de 36.49 , respectiv 29.3 sec.

Din analiza comparativă a vitezelor de ardere pentru compoziția pirotehnică CR-3 și V, se observă faptul că viteza de ardere cea mai mare este dată de compoziția pirotehnică de culoare

verde și se datorează faptului că azotatul de bariu se descompune la o temperatură mai mică decât azotatul de stronțiu, punând în libertate oxigen care reacționează cu magneziu cu degajare de lumină și căldură.

5.3.4.3. Determinarea vitezei de combustie pentru compoziții pirotehnice capcană termică

Compoziția pirotehnică, tip capcană termică, codificată CAP-1 respectiv CAP-2 s-a compactat separat în matrițe multiple.

S-au efectuat 2 încercări folosind o matriță cu diametrul $\Phi 19$ mm. Presarea s-a realizat la 25 bari pentru prima încercare și la 50 bari pentru cea de-a doua. După presare s-au introdus 2 relee de stupină și s-a măsurat înălțimea coloanei de compoziție pirotehnică rezultând o diferență de 2mm față de înălțimea inițială.

Tabel nr.18 Valorile mărimilor și rezultatelor obținute în timpul încercării la p. de $P_{pres} = 252$ bari

| Nr. crt. | p | H | Φ | m | S | V | ρ | Timp | u | m | m* |
|----------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------------|--------------------|----------------------|-------------|--------------|-----------------|-----------------|
| | [bar] | [mm] | [mm] | [g] | [cm ²] | [cm ³] | [g/cm ³] | [s] | [mm/s] | [g/s] | [g/s] |
| 1 | 252 | 14.6 | 18.9 | 5.74 | 2.8 | 4.088 | 1.4041 | 13.5 | 1.081 | 0.43 | 0.43 |
| 2 | 252 | 14.7 | 18.9 | 5.6 | 2.8 | 4.116 | 1.3605 | 13.9 | 1.058 | 0.40 | 0.40 |
| 3 | 252 | 13.9 | 18.9 | 5.52 | 2.8 | 3.892 | 1.4183 | 14.9 | 0.933 | 0.37 | 0.37 |
| 4 | 252 | 14.4 | 18.9 | 5.65 | 2.8 | 4.032 | 1.4013 | 12.5 | 1.152 | 0.45 | 0.45 |
| Val.med | 252 | 14.4 | 18.9 | 5.628 | 2.8 | 4.032 | 1.39606 | 13.7 | 1.056 | 0.412633 | 0.412633 |

Calculul vitezei de combustie:

Astfel la

$$t_{1med} = 13,7s$$

$$t_{2med} = 13,02s$$

$$h_{med} = 14,4 \text{ mm}$$

$$h_{med} = 12,4 \text{ mm}$$

$$v_{1med} = 1,056 \text{ mm/s}$$

$$v_{2med} = 0,95 \text{ mm/s}$$

Tabel nr. 19 Valorile mărimilor și rezultatelor obținute în timpul încercării la p. $P_{pres} = 504$ bari

| Nr. crt. | p | H | Φ | m | S | V | ρ | Timp | u | m | m* |
|----------------|------------|--------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | [bar] | [mm] | [mm] | [g] | [cm ²] | [cm ³] | [g/cm ³] | [s] | [mm/s] | [g/s] | [g/s] |
| 1 | 504 | 12.5 | 18.9 | 5.49 | 2.8 | 3,5 | 1,40 | 12.5 | 1.000 | 0,44 | 0,44 |
| 2 | 504 | 12.57 | 18.9 | 5,42 | 2.8 | 3,51 | 1,39 | 12,3 | 1,02 | 0,44 | 0,44 |
| 3 | 504 | 12.4 | 18.9 | 5.48 | 2.8 | 3.47 | 1,41 | 13,8 | 0,89 | 0,39 | 0,39 |
| 4 | 504 | 12.15 | 18.9 | 5.75 | 2.8 | 3,402 | 1,40 | 13.5 | 0.900 | 0,42 | 0,42 |
| Val.med | 504 | 12.41 | 18.9 | 5,54 | 2.8 | 3,47 | 1,4 | 13,02 | 0.95 | 0,42 | 0,42 |

5.3.4.4. Determinarea temperaturii flăcării pentru compoziția pirotehnică CAP-2

Temperaturile flăcării au fost măsurate cu ajutorul pirometrului optic ULTIMAX, iar rezultatele au fost captate și înregistrate pe un calculator și sunt trecute în tabelul nr.20.

Tabel nr. 20 Valori temperaturi masurate CAP-2 la p=252 bar

| Nr. crt. | p | Temperatura | p | Temperatura |
|----------|-------|-------------|-------|-------------|
| | [bar] | [°C] | [bar] | [°C] |
| 1 | 252 | 1849-1525 | 504 | 1601-1525 |
| 2 | 252 | 1808-1592 | 504 | 1748-1491 |
| 3 | 252 | 1732-1206 | 504 | 1897-1632 |
| 4 | 252 | 1844-1467 | 504 | 1844-1667 |

Valorile de temperatură obținute cu pirometrul optic ULTIMAX sunt trecute în tabelul nr. 20 . Se observă că avem de a face cu temperaturi ridicate cuprinse între 1206 și 1849°C pentru compoziția presată la 252 bari și între 1491-1897°C pentru presiunea de 504 bari.

5.3.5. Analiza termică diferențială a compozițiilor pirotehnice

Scopul încercării este de a determina comportamentul materialelor supuse încercării la încălzirea în domeniul de temperatură 20°C – 550°C cu determinarea valorii temperaturii la care se realizează autoinflamarea. Încălzirea se realizează cu viteze controlate, de exemplu 5°C/min., 10°C/min., 15°C/min. sau 20°C/min., viteza de încălzire fiind un parametru al încercării. Temperatura de autoinflamare reprezintă sensibilitatea materialului la acțiunea temperaturii și constituie o importantă caracteristică de siguranță la acțiunea stimulilor de natură termică[154].

DTA înregistrează diferența de temperatură dintre proba de studiat și o probă martor, inertă termic, în momentul în care acestea sunt amplasate în aceleași condiții termice. Sursa de încălzire este programată software, astfel încât viteza de încălzire să fie constantă: de exemplu 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min etc.

Figura nr.12 Schema de funcționare a echipamentului DTA

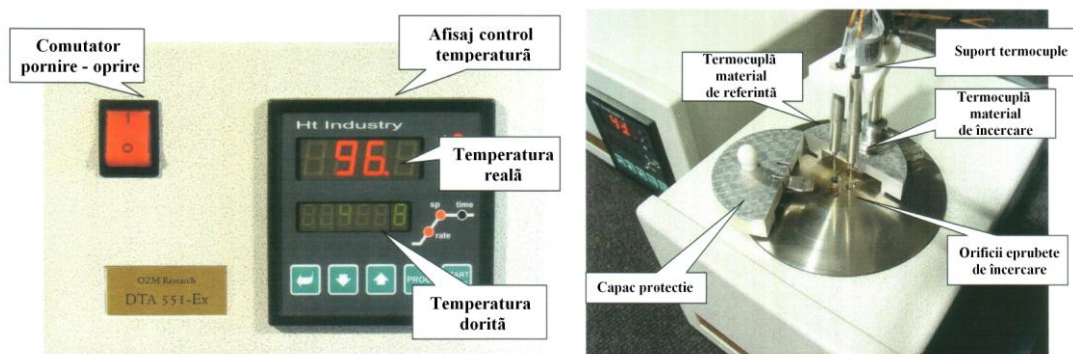


Figura nr.12 Blocul de încălzire și reglatorul de încălzire

S-au folosit doar două viteze de creștere a temperaturii cu 5 și 20 °C/min. Pentru compoziția pirotehnică de semnalizare cu foc roșu sunt prezentate în continuare.

În ceea ce privește compozițiile pirotehnice cu foc roșu, din graficul acestora ne putem da seama că temperatura de autodescompunere a compoziției pirotehnice cu foc roșu este foarte mare, aproximativ 450°C, ceea ce indică o sensibilitate redusă la temperatură

Analiza termică diferențială (DTA) pentru compoziția pirotehnică de culoare roșie :Sr(NO₃)₂ 65%, Mg 13%, PVC 15%, iditol 7% este prezentată în figura nr.72.

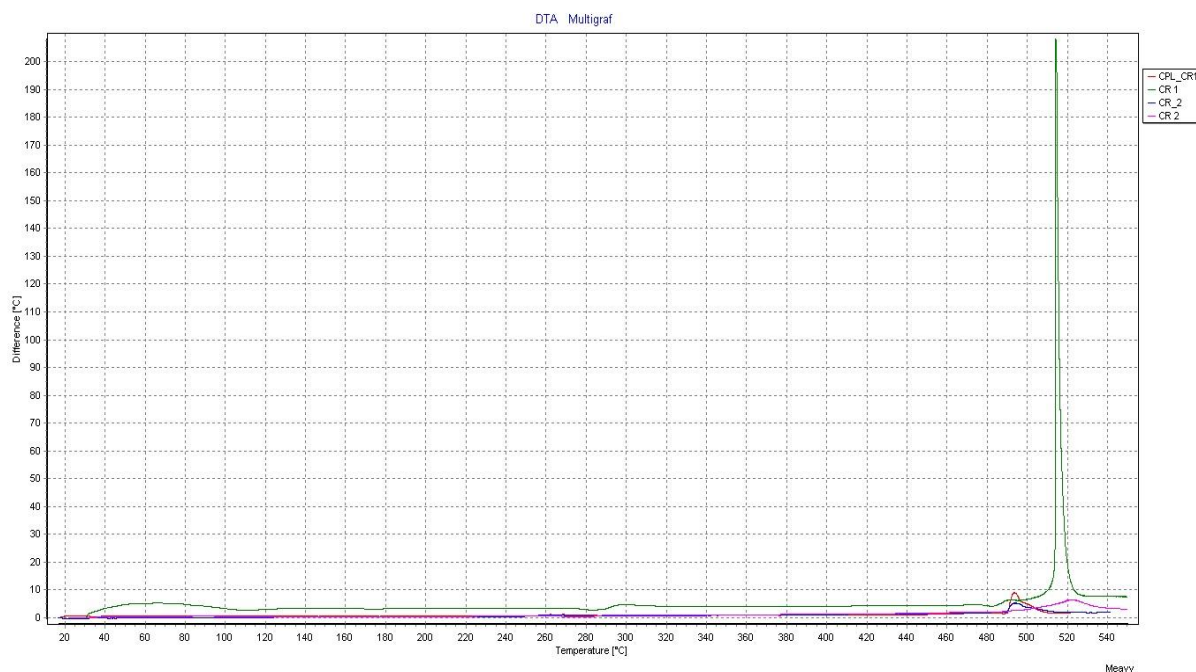


Figura nr. 13 DTA comparativ pentru compozițiile pirotehnice CR-1, CR-2
Analiza termică diferențială (DTA) pentru compoziția pirotehnică de culoare verde este prezentată în figura nr.14.

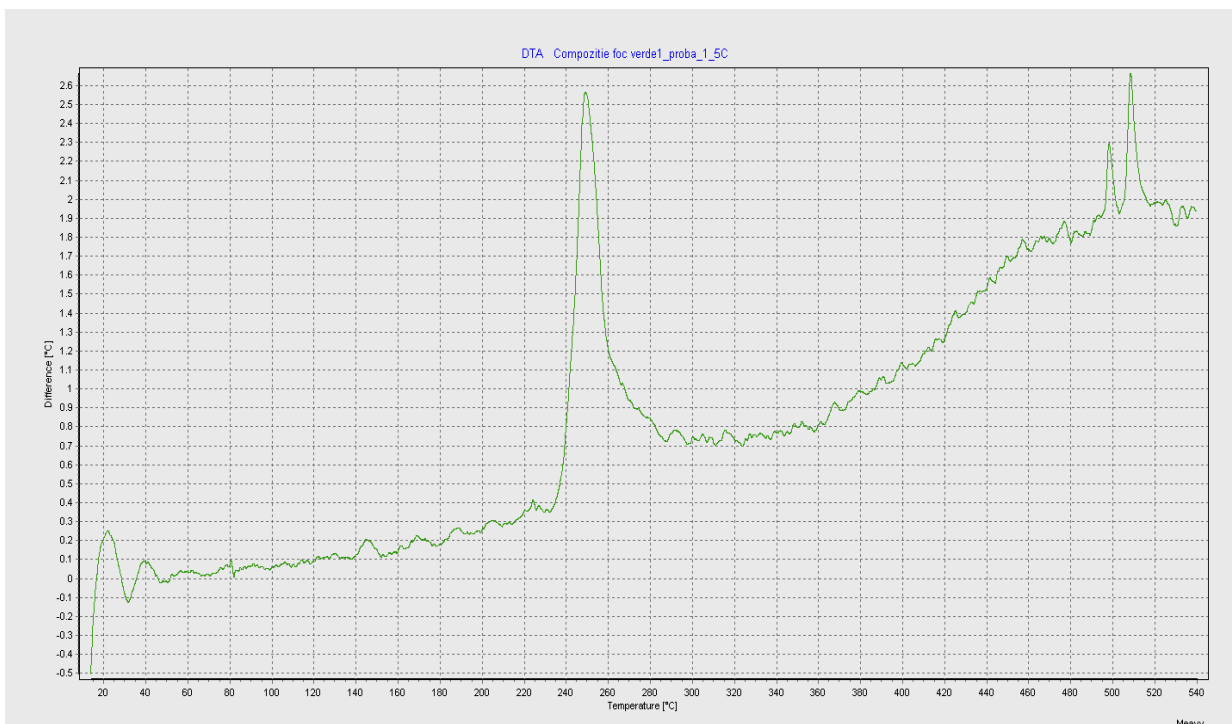


Figura nr. 14 DTA pentru compoziția verde

Graficul compoziției cu foc verde ne arată că temperatura de autodescompunere este mai mică decât în cazul focului roșu aproximativ 250 °C, fiind aproape la jumătate. Deci aceasta este mult mai sensibilă la temperatură decât compoziția cu foc roșu [137]. Termograma comparativă a tuturor compozițiilor pirotehnice capcană termică studiate este dată în figura nr.15

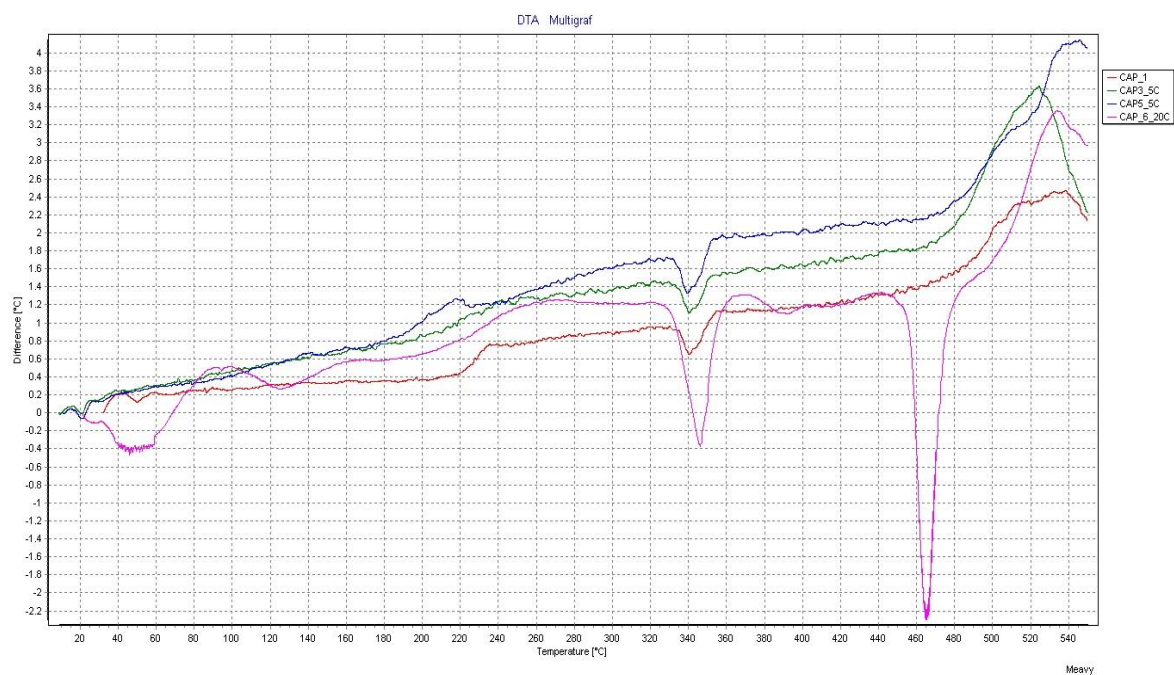


Figura nr.15 DTA pentru compozițiile pirotehnice capcana termică

Se observă că la temperatura de 342.0 °C teflonul înregistrează o schimbare de fază: acesta trece din starea solidă în fază lichidă. Această transformare endotermă o întâlnim la toate compozițiile pirotehnice studiate(CAP1-CAP6).

La compoziția pirotehnică CAP 6 se observă o transformare endotermă la temperatura de 465°C probabil datorată trecerii din fază solidă în fază lichidă a aliajului aluminiu-magneziu, care este urmată apoi de o transformare puternic exotermă datorită reacției fluorului cu aluminiu și magneziu cu formare de fluoruri metalice[135].

5.3.6.Studiul comportării compozițiilor pirotehnice la acțiunea flăcării

După ce s-au realizat compozițiile pirotehnice magneziu-politetrafluoretlenă, o problemă cu care n-am confruntat a fost inițierea lor . S-a încercat inițierea lor de la compozițiile de amorsare clasice , amorsa RW1 și amorsa RR4.

La Orăștie s-au testat comportarea la acțiunea flăcării a tuturor compozițiilor pirotehnice fabricate atât cele granulate cât și cele presate. Nu am avut probleme în transmiterea focului de la fitilul stupină la compoziția pirotehnică și nici de la pulberea neagră la compozițiile pirotehnice.

Acest studiu al comportării la acțiunea flăcării s-a continuat la ATM București pentru compozițiile pirotehnice capcană termică codificate CAP1, CAP2, CAP3, CAP5 și CAP 6, rezultatele fiind consemnate în tabelul nr. 22.

Tabel nr.22 Studiul comportării la acțiunea flăcării

| Nr. Crt. | Cod rețetă | Componentă | Rezultat acțiune flacără |
|----------|------------|---|--------------------------|
| 1 | CAP1 | Mg34%, PTFE 56.5%, Iditol 9.5% | Pozitiv |
| 2 | CAP2 | Mg34%, PTFE 56.5%, Iditol 9.5% Grafite 1% | Pozitiv |
| 3 | CAP3 | Al 24%, PTFE 70%, Iditol 6% | Pozitiv |
| 4 | CAP4 | Al tip PL5 24% ,PTFE 70%, Iditol 6% | Pozitiv |
| 5 | CAP5 | Ti 30%, PTFE 64%, Iditol 6% | Negativ |
| 6 | CAP 6 | Ti 30%, PTFE 64%, Iditol 6% | Negativ |
| 7 | CR1 | Mg22%, Sr(NO ₃) ₂ 57%,PVC 17%, Iditol 4% | Pozitiv |
| 8 | CR2 | Mg17%, Sr(NO ₃) ₂ 60%,PVC 18%, Iditol 5% | Pozitiv |
| 9 | CR3 | Mg13%, Sr(NO ₃) ₂ 65%,PVC 15%, Iditol 7% | Pozitiv |
| 10 | V | Mg12%, Ba(NO ₃) ₂ 66%,PVC 15%, Iditol 7% | Pozitiv |

Pentru capcanele termice CAP 5 și CAP 6 am avut rezultate negativ, aceste capcane termice nu s-au inițiat de la flacăra fitilului stupină . Flacăra a inițiat doar amorsa care nu a putut iniția compoziția de bază. Aceasta se datorează cel mai probabil faptului că am folosit pentru realizarea compozițiilor pirotehnice pulberi cu granulație mare.

CONCLUZII

Scopul acestei lucrări a fost obținerea și caracterizarea de noi compoziții pirotehnice cu aplicații civile și militare, utilizând comburanți neconvenționali de tipul polimerilor halogenați policlorura de vinil (PVC) și politetrafluoretilena (PTFE).

Pentru atingerea acestui scop general s-au propus următoarele obiective:

- Realizarea unui studiu de literatură privind stadiul actual în domeniul compozițiilor pirotehnice cu efect luminos (de iluminare, semnalizare, capcane termice, etc.);
- Calculul și proiectarea unor compoziții pirotehnice cu efect luminos cu destinație civilă și militară;
- Obținerea unor noi compoziții pirotehnice cu efect luminos utilizând comburanți halogenați (PVC și PTFE);
- Determinarea unor caracteristici fizico-chimice ale noilor compoziții pirotehnice;
- Determinarea unor caracteristici de siguranță ale noilor compoziții pirotehnice;
- Determinarea unor caracteristici de performanță ale noilor compoziții pirotehnice;
- Utilizarea noilor compoziții pirotehnice pentru realizarea unor sisteme pirotehnice de uz civil și militar.

Partea întâi reprezintă un studiu de literatură detaliat al compozițiilor pirotehnice pe bază de PVC și PTFE. În capitolul 1 s-a făcut o introducere în pirotehnie și sunt prezentate ingredientele și proprietățile compozițiilor pirotehnice. La obținerea compozițiilor pirotehnice este necesar să se realizeze un compromis între o mare securitate pe timpul tehnologiei de fabricație și o amorsare sigură în utilizarea lor.

Capitolul 2 prezintă o sinteză a cunoștințelor despre compozițiile pirotehnice ce conțin policlorură de vinil, politetrafluoretilenă, precum și noi compuși înalt energetici care se dezvoltă la granița dintre pirotehnie și detonică.

Capitolul 2 prezintă o sinteză a cunoștințelor despre compozițiile pirotehnice ce conțin policlorură de vinil, politetrafluoretilenă, precum și noi compuși înalt energetici care se dezvoltă la granița dintre pirotehnie și detonică.

Partea a doua a tezei este partea de contribuții originale care este împărțită în trei capitole. În capitolul 3 sunt prezentate elemente de proiectare ale compozițiilor pirotehnice și de calcul pentru căldura de explozie și volumul specific pentru trei noi compoziții pirotehnice obținute.

Capitolul 4 prezintă studiile efectuate la SC Rompiro SA Orăștie și ATM București asupra realizării compozițiilor pirotehnice ce conțin policlorură de vinil sau politetrafluoretilenă.

La Orăștie s-au cercetat și realizat 31 compoziții pirotehnice majoritatea conținând policlorură de vinil destinate obținerii produselor economice pentru focurile de artificii.

S-au testat și introdus în fabricație 6 rețete pentru compoziții pirotehnice de culoare roșie, 6 rețete pentru culoarea verde, 6 rețete pentru culoarea albastră, una pentru culoarea violetă, 4 rețete pentru culoarea galbenă, 4 rețete cu flacără rece, 2 rețete pentru jerbă aurie și argintie, una pentru efectul cometă și una pentru efect șuierător.

Cu aceste rețete s-au realizat în principal produse destinate focurilor de artificii și artificii de folosință individuală de diverse dimensiuni și calibre. Pentru aceste produse s-a făcut omologarea internă, caietul de sarcini și procesul tehnologic de fabricație.

În urma încercărilor experimentale a rezultat că cele mai bune rezultate se obțin pentru compozițiile pirotehnice presate. Compactarea este necesară din mai multe motive. În primul rând, încărcătura pirotehnică trebuie să aibă o geometrie bine stabilită: o anumită formă și suprafață de ardere. Schimbarea accidentală a acesteia poate înrăutăți efectul pirotehnic, schimba durata de ardere sau chiar provoca distrugerea sistemului pirotehnic.

În al doilea rând, compactarea este o metodă de reglare a vitezei de ardere a compoziției, creșterea presiunii de presare acționând în general în sensul diminuării vitezei de ardere, procesul arderii desfășurându-se mai uniform, omogen.

S-a elaborat un proces tehnologic pentru fabricarea compozițiilor pirotehnice flare pe baza căruia au fost fabricate 10 compoziții pirotehnice, trei de semnalizare culoare roșie, una de culoare verde și 6 pentru capcane termice (flare).

Cercetările demarate pentru compozițiile pirotehnice flare au fost încununate de fabricarea cartușelor 1" x 1" x 8" Flare , 1" x 2" x 8" Flare și 1" x 1" x 8" Chaff, necesare pentru înzestrarea armatei.

Aceste compoziții pirotehnice au parcurs un vast proces de testare-evaluare în urma cărora au fost determinate o serie de caracteristici fizico –chimice, de siguranță și de performanță în conformitate cu standardele naționale și internaționale referitoare la omologarea materialelor energetice (compoziții pirotehnice, pulberi). Rezultatele analizelor sunt prezentate în capitolul 5.

Caracteristicile fizico-chimice studiate au fost legate de determinările densității gravimetrice, granulației, higroscopicității și conținutului de umiditate și substanțe volatile.

Compozițiile pirotehnice ce conțin policlorură de vinil sau politetrafluoretilenă în componență prezintă higroscopicitate, conținut de umiditate și conținut de substanțe volatile scăzute.

Principalul avantaj al folosirii amestecurilor iditol-policlorură de vinil și iditol-politetrafluoretilenă este acela că au mare rezistență la umiditate, fapt ce implică o durată de viață mai mare.

Testele realizate au permis determinarea caracteristicilor de siguranță pentru compozițiile pirotehnice ce conțin policlorură de vinil sau politetrafluoretilenă. Astfel, au fost determinate sensibilitatea la frecare prin metoda BAM, sensibilitatea la impact prin metoda BAM, sensibilitatea la descărcări electrostatice și stabilitatea chimică proba sub vid.

Rezultatele obținute arată că toate cele zece compoziții prezintă o sensibilitate extrem de scăzută la frecare (nicio reacție la forțe de apăsare $> 360\text{N}$), indicând faptul că gradul de risc asociat operațiilor de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice este foarte scăzut.

Rezultatele obținute arată că toate cele zece compoziții prezintă o sensibilitate extrem de scăzută la impact, indicând faptul că gradul de risc asociat operațiilor de natură mecanică efectuate asupra compozițiilor pirotehnice este foarte scăzut.

Testele au indicat faptul că cele zece compoziții pirotehnice studiate prezintă o sensibilitate redusă la descărcări electrostatice. Toate valorile obținute se încadrează în limitele acceptate pentru compozițiile pirotehnice.

Criteriul de acceptare pentru proba de stabilitate chimică este ca valoarea gazelor degajate în urma solicitării termice să fie mai mică de $1\text{ cm}^3/\text{g}$ norma europeană la 40 ore sau sub $2\text{ cm}^3/\text{g}$ norma SUA la 48 ore, deci compozițiile pirotehnice analizate au trecut testul, fiind considerate stabile.

Pentru compozițiile pirotehnice studiate la ATM București s-au determinat următoarele mărimi care caracterizează performanțele: temperatura de inițiere, căldura de explozie, volumul specific, temperatura, viteza și debitul de combustie, intensitatea luminoasă, temperatura de autoaprindere utilizând DTA, precum și comportarea lor la acțiunea flăcării.

În urma testelor s-a determinat că cea mai mare valoare a căldurii de explozie o are rețeta CAP-6, urmată de rețeta CAP-2. La rețetele de culoare roșie CR-1, CR-2, CR-3 căldura cea mai mare o are rețeta CR-1 cu un conținut mai mare de magneziu.

S-a observat de asemenea că diferență între valorile căldurilor de explozie între compoziția roșie CR-3 și cea verde V este cea mai mică, datorită faptului că au un conținut apropiat de magneziu (12-13%).

Volumul specific cel mai mare corespunde compoziției de semnalizare de culoare verde, iar dintre compozițiile capcană termică cea cu aliaj aluminiu-magneziu CAP-6.

Valorile experimentale atât pentru căldura de explozie cât și pentru volumul specific sunt foarte aproape de valorile rezultate prin calcul.

Se observă că la temperatura de $342.0\text{ }^\circ\text{C}$ teflonul înregistrează o schimbare de fază: acesta trece din starea solidă în fază lichidă. Această transformare endotermă o întâlnim la toate compozițiile pirotehnice studiate (CAP1-CAP6).

La compoziția pirotehnică CAP 6 se observă o transformare endotermă la temperatura de 465°C probabil datorată trecerii din fază solidă în fază lichidă a aliajului aluminiu-magneziu, care este urmată apoi de o transformare puternic exotermă datorită reacției fluorului cu aluminiu și magneziu cu formare de fluoruri metalice.

Compoziția pirotehnică CR-3, cu un conținut mai mare azotat de stronțiu, generează în urma reacției de combustie o cantitate mai mare de clorură de stronțiu în produșii de reacție, aceasta influențând în mod pozitiv culoarea flăcării.

Graficul DTA al compoziției cu foc verde ne arată că temperatura de autodescompunere este mai mică decât în cazul focului roșu aproximativ 250 °C, fiind aproape la jumătate. Deci aceasta este mult mai sensibilă la temperatură decât compoziția cu foc roșu.

Studiul comportării la acțiunea flăcării a avut rezultate pozitive pentru 8 din compozițiile pirotehnice studiate, iar pentru capcanele termice CAP 5 și CAP 6 am avut rezultate negative.

Compozițiile pirotehnice flare magneziu-politetrafluoretilenă-identol sunt superioare ca performanțe de emisie în domeniul IR în comparație cu compoziția pirotehnică magneziu-azotat de bariu-naftalină.

Compozițiile pirotehnice de iluminare semnalizare cu PVC și iditol, prezintă proprietăți luminoase asemănătoare cu cele cu hexaclorbenzen dar în schimb procesul tehnologic și rezistența mecanică a pastilelor pirotehnice presate este mai bună în cazul utilizării amestecului PVC-identol.

Consider că scopul acestei teze a fost realizat prin îndeplinirea tuturor obiectivelor propuse. Compozițiile pirotehnice proiectate, realizate și analizate pot fi utilizate cu succes pentru realizarea de sisteme pirotehnice pentru uz civil sau militar.

Rezultatele cercetărilor au fost valorificate prin două articole publicate în Revista de Chimie și la diverse sesiuni de comunicări științifice naționale.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Trușcă T. , *Pirotehnie și explozivi*, Editura Tehnică, București , **1986** .
2. Bodin C. , *Curs de fizica explozivilor*, Editura Academiei Militare, București, **1972**.
3. Sildovski A.A., *Bazele Pirotehnicii*, Editura Institutului de Documentare Tehnică, București, **1958**.
4. Goga D.A., Rotariu T., Eșanu S.R., *Arta, știința și tehnica focurilor de artificii*, Editura Muntenia, Constanța, **2008**.
5. Ellern H., *Modern Pyrotechnics*, Chemical Publishing Co.Inc. ,New York, **1972**.
6. Goga D.A., *Pirotehnie, Principii de bază și aplicații*, Editura ATM, București, **2007**.
7. Horun S., Păunică T., Sebe O.M., Șerban S., *Memorator de mase plastice*, Editura Tehnică, București, **1988**.

8. Shimizu T., *Fireworks: The art, science and technique*, Pirotehnica Publications, Austin, Texas, USA, **1988**.
9. Lancaster R., *Fireworks, principles and practice*, Chemical Publishing Co. Inc., New York, **1992**.
10. Gorst A.G., *Pulberi și substanțe explozive*, Editura Institutului de Documentare Tehnică, București, **1956**.
11. Du Pont, *Manuel des explosifs*, Wilmington, Delaware, U.S.A., **1980**,
12. Giorgio C., *Tecnica degli esplosivi*, Mangiarotti SSPA Codroipo, Udine, Italy, **1964**.
13. Meyer R., *Explosives*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany, **1977**.
14. Garner E.F., *PATENT U.S.A. 3901747*, **1975**.
15. Cantanzarite V.O., *PATENT U.S.A. 3837942*, **1974**.
16. Bernard H., Grebert R.E., Paquet J.P., *PATENT U.S.A. 3794535*, **1975**.
17. Doin B.J., Thomas J.P., *PATENT U.S.A. 3912561*, **1975**.
23. Gill R.C., Gotzmer C., Carpenter P., Schegel E., *PATENT U.S.A. 6402864*, **2002**.
24. Foster D.L., Wolfenstine J., Read J., Behl W., *PATENT U.S.A. 6316143*, **2001**.
25. Schroeder F., Terrance L., *PATENT U.S.A. 4019932*, **1977**.
27. Olander D.E., Oakss F., *PATENT U.S.A. 3480489*, **1969**
28. Bouisse J.M., Demeserets F.V., *PATENT U.S.A. 3611936*, **1971**.
29. Stevenson T., *PATENT U.S.A. 3617405*, **1971**.
30. Gill R.C., Gotzmer C., Carpenter P., Schegel E., *PATENT U.S.A. 6485586*, **2002**.
41. http://en.wikipedia.org/wiki/user:xanthine/coloured_flames
51. Șunel V., Rusu G.I., Căplănuș I., *Substanțe chimice utilizate în laboratoare*, Editura Universității Al. I. Cuza, Iași, **1993**.
52. Nacu S., *Compoziții pirotehnice cu policlorură de vinil, politetrafluoretilenă și alți compuși fluorurați sau clorurați*, Sesiunea de Comunicări Științifice PROTCIV-2008, Ciolpani, Februarie, **2008**, Editura Printech, , Bucureși, **2008**.
53. Peng Y., Tang S., Huang M., *PATENT CHINA CN 101475425*, **2009**, CAN 151:177057 AN **2009**:841377
54. Zevenbergen J. F., Webb R., Van Rooijen M. P., *PATENT INTERNATIONAL WO 2008-NL50216 20080416*, **2008**, CAN 149:474263 AN **2008**:1282814
55. Webb R., Zebregs M., Zevenbergen J. F., Van Rooijen M. P., *PATENT INTERNATIONAL WO 2008-NL50215 20080416*. CAN 149:474262, AN **2008**:1282811
56. Zevenbergen J. F., Webb R., Van Rooijen M. P., *EUR. PAT. APPL. APPLICATION: EP 2007-106234 20070416*, **2008**. CAN 149:474260 AN **2008**:1272382

57. Rosique P. C., Jimenez M. M., Hernandez V. J. A., *PATENT SPANIA CODEN: SPXXAD ES 2270671 A1 20070401*, **2007**, CAN 147:504767 AN **2007**:1324049
58. Wlodarczyk E., Paplinski A., Cudzilo S., *PATENT POLONIA 183882 B1 20020731*, **2002**, CAN 142:159019 AN **2005**:123246
59. Atamanyuk, V. M.; Kartsidze, V. G.; Makarov, G. I., Sakharov, M. V , *PATENT RUSIA 2227244 C2 20040420* , **2004**, CAN 141:181608
61. Meyerriecks W., *Journal of Pyrotechnics* ,**1999**, (9), 1-19 CAN 131:60742 AN **1999**:353810
62. Castagner B., Boyault J. P., *PATENT FRANȚA 97-7457 19970613.*, **1998**, CAN 130:169502 AN **1999**:168065
65. Barisin D., Batinic-Haberle I., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* ,**1994**, 19(3), 127-32 CAN 121:38733 AN **1994**:438733
66. Mc Caskie E., *Pyrotechnica* , **1993**, 15 35-45, CAN 120:195300 AN **1994**:195300
67. Severova M., Navratil J., Prikryl F., Dolinek J., Sladek P., *PATENT CEHIA 90-1006 19900301*, **1991**, CAN 119:99250 AN**1993**:499250
68. Dolinek J., Prikryl F., Langer P., Musilova M., *PATENT CEHIA 274925 B2 19911217*,**1991**, CAN 119:99248 AN **1993**:499248
73. JPN. Kokai Tokkyo Koho, *PATENT JAPONIA JP 83-227407 19831201*, **1985**, CAN 104:21515 AN **1986**:21515
83. Douda B. E., *Journal of the Optical Society of America*, **1965**, 55(7), 787-93 CAN 63:14408 AN **1965**:414408
- 86 Koch E.-Ch., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2009**, 34(1), 6-12 . CAN 151:59214 AN **2009**:255032
87. Koch E.-Ch., *PATENT GERMANIA DE 102007011662 A1 20080911*, **2008**, CAN 149:335343 AN **2008**:1095064
91. Koch E.-Ch., *Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar*, **2006**, 33RD 71-79. CAN 149:56806 AN **2008**:754895
92. Nielson D. B., Tanner R., Dilg C., *PATENT U.S.A 2008134926 A1 20080612*, **2008**, CAN 149:56836 AN **2008**:706576
94. Koch E.-Ch., *PATENT EUROPEAN. EP 1637510 A2 20060322*, **2006**, CAN 144:333886 AN **2006**:271924
95. Koch E.-Ch., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2006**, 31(1), 3-19 . CAN 145:213732 AN **2006**:241010
96. Koch E.-Ch., *PATENT MAREA BRITANIE GB 2414236 A 20051123*, **2005**, CAN

- 143:480008 AN **2005**:1235609
97. Koch E.-Ch., *PATENT GERMANIA DE 102004018861 A1 20051110*, **2005**, CAN 143:442998 AN **2005**:1200733
99. Koch E.-Ch., *PATENT EUROPEAN EP 1541539 A2 20050615*, **2005**, CAN 143:45687 AN **2005**:516304
101. Dillehay, D. R., *Journal of Pyrotechnics*, **2004**, 19 53-60, CAN 141:298154 AN **2004**:436338
103. Koch E.-Ch., *PATENT U.S.A. 2003150535 A1 20030814* , **2003**, CAN 139:166550 AN **2003**:632846
104. Callaway J., Sutlief T. D., *PATENT MAREA BRITANIE GB 2354060 A 20010314* , CAN 135:109367 AN **2001**:555354
105. Christo, F. C. , *Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar* ,**1999**, 26th 72-89. CAN 134:282908 AN **2001**:115848
107. Naufflett G. W., Farncomb R. E., Chordia L., *PATENT U. S.A. 30008 A0 19990315*, **1999**, CAN 130:269363 AN **1999**:274284
113. Dillehay D. R., Turner D. W. , *PATENT U.S.A. 5531163 A 19960702* , **1996**, CAN 125:146512 AN **1996**:483846
114. Herbage D. W., Salvesen S. L. , *PATENT U.S.A. 5472533 A 19951205* ,**1995**, CAN 124:91934 AN **1996**:30133
116. Towing J. N., Sutlief T. D., Pelham P. G., *PATENT MAREA BRITANIE GB 2283559 A 19950510* ,**1995**, CAN 123:36638 AN 1995:648381
118. Nielson D. B., Jones L. L., *PATENT EUROPEAN EP 430464 A2 19910605* , **1991**, CAN 115:117388 AN **1991**:517388
121. Hassell C. D., Bickford, L. A., Smith S. D., Cheng G., *PATENT U.S.A. 5071497 A 19911210* ,**1991**, CAN 116:43814 AN **1992**:43814
126. Strout D. L. , *Journal of Physical Chemistry A* ,**2004**, 108(49), 10911-10916. CAN 142:100727 AN **2004**:961681
128. Ding Yi-Hong, Inagaki S.I., *Chemistry Letters* ,**2003**, 32(3), 304-305. CAN 139:87375 AN **2003**:234710
129. Plunkett R., *PATENT USA 2230654*, **1941**, <http://v3espacenet.com>
130. Du Pont, *PATENT BELGIA BE 461495*, **1945**, <http://v3espacenet.com>
- 135. Nacu S., *Practical aspects on using polyterafluorethylene PTFE in pyrotechnical compositions* , *Rev. Chim.*, 2011, 62(1), 113-115.**

- 136. Nacu S., *Experimental study on the pyrotechnic compositions signaling reed and green using DTA, Rev. Chim., 2011, 62(2), 240-244.***
154. Țigănescu V., Orban O., Goga D.A., Rotariu T. Metode de testare și evaluare a sistemelor tehnice, Editura ATM, București, **2007**
155. *** Procedură ATM Analiza termică diferențială DTA, București, **2006**
156. Slămnoiu G., Coșereanu L., Pericleanu S., Ciuculin A., Junc H., Sesiunea de Comunicări Științifice cu Participare Internațională „Strategii XXI – Securitate și Apărare în Uniunea Europeană”, Universitatea Națională de Apărare „Carol I”, București, 17-18 aprilie 2008, 1844-3095, pp. 112-125
157. Slămnoiu G., Vladu G., Ciuculin A., Pericleanu S., Ionașcu V., Sesiunea de Comunicări Științifice cu Participare Internațională „Cercetare Științifică și Educație în Forțele Aeriene” AFASES 2008, Academia Forțelor Aeriene, Brașov, 16-17 mai 2008, 978-973-8415-56-0, pp. 104-114
158. Slămnoiu G., Vladu G., Ciuculin A., Pericleanu S., Ionașcu V., Sesiunea de Comunicări Științifice cu Participare Internațională „Cercetare Științifică și Educație în Forțele Aeriene” AFASES 2008, Academia Forțelor Aeriene, Brașov, 16-17 mai 2008, 978-973-8415-56-0, pp. 115-123
159. Slămnoiu G., Vladu G., Ciuculin A., Pericleanu S., Pașca C., Ionașcu V., Buletinul Științific nr. 1/2008, Centrul de Cercetare Științifică pentru Forțele Navale, Constanța, 1842-3418, pp. 88-97
160. Slămnoiu G., Vladu G., Ciuculin A., Pericleanu S., Pașca C., Ionașcu V., Buletinul Științific nr. 1/2008, Centrul de Cercetare Științifică pentru Forțele Navale, Constanța, 1842-3418, pp. 114-122
161. Slămnoiu G., Ciuculin A., Vladu G., Surdu G., Pericleanu S., Udrescu V., Calancea L., Pascu C., Workshop-ul cu participare internațională „Capabilități de testare în domeniul aeronautic”, Centrul de Cercetări și Încercări în Zbor, Craiova, 24 septembrie 2009, 978-973-0-07057-6
162. Gordon S., Mc Bride B.J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I Analysis, NASA Reference Publication **1994**.
163. Mc Bride B.J., Gordon S., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications II Users Manual and Program Description, NASA Reference Publication **1996**.
164. Zeleznik F.J., Gordon S., *Ind. Eng. Chem.*, **1968**, v.60(6), pp27-57.
165. Zeleznik F.J., Gordon S., *Am. Rocket Soc. J.*, **1962**, v.32(8), pp1195-1202.