

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Jaroslav Schuster

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav energetických materiálů

Studium pyrotechnických složí obsahem netradičních paliv

Bc. Jaroslav Schuster

Diplomová práce

2018

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Energetic Materials

Study of pyrotechnic composition containing unconventional fuels

Bc. Jaroslav Schuster

Masters thesis

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav Schuster**
Osobní číslo: **C16484**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Teorie a technologie výbušin**
Název tématu: **Studium pyrotechnických složí obsahem netradičních paliv**
Zadávací katedra: **Ústav energetických materiálů**


Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na vlastnosti a použití pyrotechnických složí obsahujících kovové soli rhodanidů a komplexních aniontů s obsahem kyanidových skupin.
2. Na základě provedené rešerše navrhnete a připravte binární či ternární pyrotechnické směsi.
3. U připravených směsí proměřte základní výbušnářské a stabilitní charakteristiky.
4. Sledujte vliv různých kombinací aniontů a kationtů a jejich obsahu ve směsích na sledované charakteristiky a chemickou stabilitu směsí.
5. Výše uvedené zpracujte formou závěrečné práce.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vojtěch Pelikán, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů
Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Zdeněk Jalový, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**


prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.


doc. Ing. Miloš Ferjenčík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47 b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 05.05.18

Jaroslav Schuster

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu Ing. Vojtěchu Pelikánovi, PhD., za obětavé vedení této práce a za cenné rady. Poděkování patří také doc. Ing. Zděnkovi Jalovému, PhD., zejména za konzultace při přípravě látek a v oblasti měření FTIR. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Zahálkovi za jeho pomoc. Nelze při poděkování opomenout na ostatní pracovníky ÚEnM, svým přátelům a rodině.

ANOTACE

Práce se zabývá přípravou pyrotechnických složí využívajících jako palivo kovové soli thiokyanatanů nebo komplexních aniontů s kyanidovou skupinou. U připravených složí byly měřeny vybrané výbušinářské parametry, u kterých byl sledován vliv granulometrie použitého okysličovadla, vliv obsahu paliva v pyrotechnické složi a vliv kationtu obsaženého v palivu.

KLÍČOVÁ SLOVA

hexakynoželeznatan olovnatý, thiokyanatan olovnatý, zcitlivovadlo, hexakynoželeznatan draselný, thiokyanatan stříbrný

TITLE

Study of pyrotechnic composition containing unconventional fuels

ANOTATION

The thesis deals with preparation of pyrotechnic composition containing metal salts of thiocyanate or complex anion with cyanide group. At the prepared compositions, chosen explosive parameters were measured, which monitored influence of granulometry of oxidiser, influence of fuels volume in the sample and influence of cation contained in fuel.

KEYWORDS

Lead ferrocyanide, lead thiocyanate, sensitiser, potassium ferrocyanide, silver thiocyanate

Obsah

Úvod.....	15
1. Teoretická část	16
1.1 Pyrotechnické slože obsahující komplex s CN skupinou	16
1.1.1 Využití hexakynoželeznatanů a železitanů v pyrotechnických složích... 16	
1.1.2 Výbušinářské parametry slože PbFCN/KC.....	19
1.1.3 Využití thiokyanatanů v pyrotechnických složí	22
1.1.4 Výbušinářské parametry rhodanidové slože.....	23
2. Experimentální část.....	24
2.1 Popis jednotlivých měření.....	25
2.1.1 Citlivost ke tření	25
2.1.2 Citlivost k nárazu.....	25
2.1.3 Citlivost k elektrostatické jiskře	25
2.1.4 Rychlost hoření.....	26
2.1.5 DTA.....	26
2.1.6 SEM.....	26
2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti paliv a jejich syntéza	27
2.3 Příprava surovin	29
2.4 Příprava a homogenizace slože	32
2.5 Značení složí	34
2.6 Použité metodiky statistického vyhodnocení a měřicí přípravky	36
2.6.1 Výsledky použitých měřících a vyhodnocovacích metod.....	36
2.6.2 Citlivost ke tření	37
2.6.3 Citlivost k nárazu.....	37
2.7 Vliv granulometrie oxidčovadla na vlastnosti slože.....	38
2.8 Vliv stechiometrie na vlastnosti slože.....	38
2.9 Vliv kationtu na vlastnosti slože	38

3.	Výsledky	39
3.1	Vliv granulometrie	39
3.1.1	Citlivost ke tření	39
3.1.2	Citlivost k nárazu.....	39
3.1.3	Citlivost k elektrostatické jiskře	39
3.1.4	Rychlost hoření.....	40
3.1.5	DTA.....	42
3.2	Vliv stechiometrie na výbušinářské parametry slože.....	42
3.2.1	Citlivost ke tření	42
3.2.2	Citlivost k nárazu.....	43
3.2.3	Citlivost k elektrostatické jiskře	43
3.2.1	Rychlost hoření.....	43
3.2.2	DTA.....	45
3.3	Vliv kationtu paliva na výbušinářské parametry slože	45
3.3.1	Citlivost ke tření	46
3.3.2	Citlivost k nárazu.....	46
3.3.3	Citlivost k elektrostatické jiskře	46
3.3.4	Rychlost hoření.....	46
3.3.5	DTA.....	47
4.	Diskuse.....	48
4.1	Vliv granulometrie	48
4.2	Vliv stechiometrie	54
4.3	Vliv kationtu paliva.....	60
5.	Závěr	63
6.	Literatura.....	65

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek číslo 1. Graf závislosti rychlosti na obsahu paliva. ¹⁴	21
Obrázek číslo 2. Vzorová DTA křivka.	26
Obrázek číslo 3. SEM snímky výchozích surovin.	31
Obrázek číslo 4. Třídídimenzionální mísič turbula.	32
Obrázek číslo 5. SEM snímky vzorků	33
Obrázek číslo 6. Vzor značení složí.	34
Obrázek číslo 7. Kapky thiokyanatanu draselného na sítu.	45
Obrázek číslo 8. Graf znázorňující závislost citlivosti ke tření na granulometrii PbFCNA.	48
Obrázek číslo 9. Graf znázorňující závislost citlivost ke tření na granulometrii-PbRA.	49
Obrázek číslo 10. Graf znázorňující závislost citlivosti k nárazu na granulometrii-PbFCN.	50
Obrázek číslo 11. Graf znázorňující závislost citlivosti k nárazu na granulometrii-PbR.	50
Obrázek číslo 12. Graf závislosti citlivosti ESD na granulometrii – ferrokyanid.	51
Obrázek číslo 13. Graf znázorňující závislost citlivosti ESD na granulometrii – rhodanid.	51
Obrázek číslo 14. Rychlost hoření pro slože ferrokyanidu olova.	52
Obrázek číslo 15. Rychlost hoření pro slože rhodanidu olova.	52
Obrázek číslo 16. Graf závislosti citlivosti na poměru složek slože-PbFCN.	54
Obrázek číslo 17. Graf závislosti citlivosti na poměru složek slože-PbR.	54
Obrázek číslo 18. Závislost citlivosti k nárazu na stechiometrii-PbFCN.	55
Obrázek číslo 19. Závislost citlivosti k nárazu na stechiometrii-PbR.	56
Obrázek číslo 20. Závislost citlivosti k ESD na obsahu paliva-PbFCNB.	57
Obrázek číslo 21. Citlivost k ESD na obsahu paliva-PbRB.	57
Obrázek číslo 22. Závislost rychlosti hoření na obsahu paliva-PbFCNB.	58
Obrázek číslo 23. Závislost rychlosti hoření na obsahu paliva-PbRB.	58
Obrázek číslo 24. Vliv kationtu na citlivost k nárazu-ferrokyanid.	60
Obrázek číslo 25. Vliv kationtu na citlivost k nárazu-rhodanid.	61
Obrázek číslo 26. Rychlost hoření draselného vzorku v porovnání s olověným.	62

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. složení TPH. ⁶	17
Tabulka 2. Složení slože. ⁹	18
Tabulka 3. Alternativní složení slože. ¹⁰	18
Tabulka 4. Kompozice airbagové slože. ¹²	19
Tabulka 5. Výbušinářské parametry PbFCN/KC ¹⁴	20
Tabulka 6. Kompozice F. A. 70. ¹⁸	22
Tabulka 7. Rhodanidový autoiniciační systém. ²¹	23
Tabulka 8. Složení složí.....	35
Tabulka 9. Citlivost ke tření-metodika.	37
Tabulka 10. Citlivost k nárazu-metodika.....	37
Tabulka 11. Data citlivosti ke tření-granulometrie.....	39
Tabulka 12. Data citlivosti k nárazu-granulometrie.	39
Tabulka 13. Data citlivosti k ESD-granulometrie.	39
Tabulka 14. Rychlost hoření-granulometrie.	41
Tabulka 15. Data DTA-granulometrie.....	42
Tabulka 16. Data citlivosti ke tření-stechiometrie.....	42
Tabulka 17. Data citlivosti k nárazu-stechiometrie	43
Tabulka 18. Data citlivosti k ESD-stechiometrie.	43
Tabulka 19. Rychlost hoření-stechiometrie.	44
Tabulka 20. Data DTA-stechiometrie.....	45
Tabulka 21. Data citlivosti ke tření-kationt.	46
Tabulka 22. Data citlivosti k nárazu-kationt.....	46
Tabulka 23. Data citlivosti k ESD-kationt.....	46
Tabulka 24. Rychlost hoření-kationt.	47
Tabulka 25. Data DTA-kationt	47

SEZNAM ROVNIC

Rovnice číslo 1. Rovnice reakce slože. ¹⁴	21
Rovnice číslo 2. Rovnice přípravy $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. ³⁰	27
Rovnice číslo 3. Rovnice přípravy $\text{Pb}(\text{SCN})_2$. ⁴¹	28
Rovnice číslo 4. Rovnice příprava AgSCN . ⁴⁸	29

Seznam Zkratek

PbFCN – Hexakynoželeznan olovnatý

KC – Chlorečnan draselný

PbR – Thiokyanatan olovnatý

KFCN – Hexakynoželeznan draselný trihydrát

KR – Thiokyanatan draselný

AgFCN – Hexakynoželeznan stříbrný

AgR – Thiokyanatan stříbrný

KP – Chloristan draselný

MMP – Metoda maximálního přiblížení

PXRD – Prášková rentgenová difrakce

DTA – Diferenční termická analýza

TPH – Tuhá pohonná hmota

F₅₀ – Síla působící na třecí kolík, která je potřebná k 50% pravděpodobnosti iniciace vzorku

E₅₀ – Energie pádového kladiva, která je potřebná k 50% pravděpodobnosti iniciace vzorku

FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

MIE – Minimální iniciační energie

E_{min} - Maximální bezpečná energie, která nezpůsobí iniciaci

d_{0,5} – hodnota průměru částic, kdy 50 % částic je menší této hodnoty

STD – směrodatná odchylka

Úvod

Práce se zabývá tématem pyrotechnických složí využívající exotická paliva, přesněji řečeno hexakynoželeznanů a thiokyanatanů různých kationtů. Tyto slože dle literatury vykazují zajímavé vlastnosti pro využití. Jejich výhody jsou například tepelná stabilita, pevné produkty hoření, ale i zároveň plynné produkty hoření. Také lze zmínit jako výhodu absenci práškového kovu, těžkého kovu, snadnou iniciovatelnost plamenem a vysokou rychlost hoření. Tedy zajímavé vlastnosti těchto kompozic a zároveň nedostatek dat v literatuře jsou hlavním důvodem vzniku této práce. Zaměření experimentální části práce je rozděleno do tří celků, ve kterých bylo u složí měřeno: DTA, ESD, rychlost hoření, citlivost k nárazu a tření. První částí je ověřit závislost výbušinářských vlastností slože na granulometrii částic okysličovadla. Druhou částí je ověřit závislost výbušinářských vlastností slože na stechiometrickém poměru paliva a okysličovadla. Třetí a závěrečnou částí je ověřit závislost pyrotechnických vlastností slože na druhu kationtu, který je přítomen v palivu. Z výsledků třech částí bude následně zkompletována celková charakterizace výbušinářských vlastností pyrotechnických složí založených na hexakynoželeznanu a thiokyanatanu různých kationtů.

Cílem práce je provést literární rešerši zaměřenou na pyrotechnické slože obsahující sole thiokyanatanu nebo hexakynoželeznanu. Z těchto dat následně navrhnout skupinu pyrotechnických složí využívající jako palivo výše citované látky a sledovat u nich vliv granulometrie okysličovadla, stechiometrie kompozice a druhu kationtu.

1. Teoretická část

Pyrotechnická slož – jedná se o směs okysličovadla a paliva, popřípadě další komponenty upravující vlastnosti pyrotechnické slož. Běžně se používají jako okysličovadla tyto látky: chlorečnany, chloristany a dusičnany. Jako paliva se používají látky schopné se oxidovat.¹ Tato směs je schopna definovaně uvolnit energii ve formě tepla, světla či zvuku. Za standardních podmínek jsou pyrotechnické slož stabilní a neuvolňují svoji chemickou energii. K uvolnění energie dochází až po dodání definovaného iniciačního impulsu.¹

1.1 Pyrotechnické slož obsahující komplex s CN skupinou

Tyto kompozice obsahují jako palivo látky typu komplexních sloučenin, které obsahují atom vodíku nebo dusíku. Tyto dva zmíněné prvky reagují, nebo uvolňují při hoření velké množství plynu. Jako vhodné ligandy jsou vybrány tyto skupiny: (CN), (NC), (NCS), (SCN).²

1.1.1 Využití hexakynoželezitanů a železitanů v pyrotechnických složích

Užití těchto látek v historii bylo spíše coby vedlejší komponenty zlepšující iniciovatelnost takovéto slož. Jako příkladu lze uvést zvýšení hořlavosti pilin jejich nabarvením pruskou modří. V tomto případě z roku 1864 pruská modř slouží pouze jako přísada, a ne jako hlavní palivo.³ Po chemické stránce se jedná o nerozpustnou sůl hexakynoželezitanu železitého.⁴ Tato látka se rozkládá při 130 °C.⁵ Autor navrhuje tuto teorii popisující rozklad paliva. V prvopočátku rozkladu se uvolňuje dikyan, který zvyšuje hořlavost. Uvolněný dikyan tedy začíná reagovat s okysličovadlem a reakcí dodává potřebnou energii pro započetí reakce okysličovadla s hlavním palivem.³ Dále lze uvést příklad téměř o sto let později z roku 1960. Zde je využito barviva Milori blue jako katalyzátoru hoření pro heterogenní raketové TPH. Coby okysličovadla je použito dusičnanu amonného, jako paliva a pojiva je využito různých kopolymerů s butadienem. V tabulce 1 je uvedeno složení masy.⁶

Tabulka 1. složení TPH.⁶

Látka	% hm.
NH ₄ NO ₃	81,0
kopolymer butadien- methylvinylpyridine (90/10)	11,0
Dibutoxyethoxyethyl formal	2,2
Saze	2,4
Flexamine	0,3
MgO	0,5
Milori blue	1,9

Barvivo Milori blue – chemicky se jedná o hexakynoželeznatan železitý. Rozdílnost je v granulometrii, která odlišuje odstín jednotlivých barev založených na hexakynoželeznatanu železitém. K označení Pruská a Milori se ještě řadí označení čínská modř.⁷ I jiné sole hexakynoželeznatanu byly v literatuře zmíněny jako látky zlepšující zapálení nebo katalyzující hoření. Coby příkladu lze uvést žlutý prusiát potaše, chemicky tedy hexakynoželeznatan draselný. Tato látka byla navržena do pyrotechnické slože, která je použita jako náplň pro malorážovou municí. Jednotlivé komponenty slože jsou: Parafin – palivo a flegmatizátor, tato látka je ve složi zastoupena podílem 32 % hm. Chlorečnan draselný – okysličovadlo, tato látka je ve složi zastoupena podílem 34 % hm. Hexakynoželeznatan draselný – jedná se také o palivo a zcitlivovadlo, tato látka je ve složi zastoupena podílem 34 % hm. Tato slož není voděodolná a je hygroskopická. Granulometrie jednotlivých komponent určuje výbušinářské parametry slože. Parametry také ovlivňuje granulace slože.⁸ Dalším příkladem využití hexakynoželeznatanu draselného je modifikace výbušnin z roku 1912. Autor zde uvádí problematiku výbušnin, respektive pyrotechnických složí, kdy klasický systém okysličovadlo – palivo, je zde tvořen solí chlorečnanu a organického uhlovodíku. Detailně popsáno, autor zde uvádí kombinaci chlorečnanu alkalického kovu a škrobu či cukru, v tomto případě se jedná o dextrin. K těmto dvěma hlavním komponentám je přidán hlinito-křemičitanový substrát. Dále je do této kompozice zpracován hexakynoželeznatan draselný, který zlepšuje iniciaci. Hmotnostní procento hexakynoželeznatanu draselného ve směsi je pouhé 2 %. Jednotlivé zastoupení látek ve složi je uvedeno v tabulce 2.⁹

Tabulka 2. Složení slože.⁹

Látka	% hm.
KClO ₃	60
Dextrin	20
hlinito-křemičitanový substrát	20
K ₄ [Fe(CN) ₆]	2

V doposud zmíněných případech byly látky obsahující komplex s CN⁻ skupinou využívány k zlepšení iniciovatelnosti nebo zvýšení schopnosti hořet. Nebyly tedy přímo použity jako palivo v pyrotechnické složi.

Níže budou uvedeny příklady pyrotechnických složí a jejich popis, v níž jsou tyto komplexní látky s CN⁻ skupinou využity jako hlavní palivo pyrotechnické slože. Všeobecně se jedná o rychle a energeticky deflagrující substance, které jsou vhodné pro iniciaci jiných materiálů. Lze je využít pro iniciaci pomocí horkého drátku nebo tato slož může být využita jako primér. Jiné možné využití je v „metal clad deflagrating cord“ jako náplň. V těchto kompozicích se využívá jako oksylichovadla draselné soli chloristanu, chlorečnanu, chromanu a dichromanu nebo dusičnanu. Jako paliva je využito draselné nebo sodné soli hexakynoželeznanu, hexakynoželezitanu, hexakyanokobaltitanu, nebo podobných látek vzniklých koprecipitací při míchání vodných roztoku, ze kterých jsou připraveny. Dále to mohou být kovové komplexy hexakyanomanganitanu a kyanokomplexy niklu a chromu. Nyní budou uvedeny tři příklady složení a jejich popis.¹⁰ Jednotlivá složení jsou uvedena v tabulce 3.¹⁰

Tabulka 3. Alternativní složení slože.¹⁰

Látka	1 [% hm.]	2 [% hm.]	3 [% hm.]
KClO ₄	61	61	-
K ₄ [Fe(CN) ₆]	39	-	18
K ₃ [Co(CN) ₆]	-	39	-
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	-	82

U první zmíněné kompozice byla měřena rychlost hoření. Rychlost hoření byla měřena pomocí hliníkové trubice o vnějším průměru 2,3 mm s měrnou náplní 12,1 g/m. Změřeno bylo celkem osm vzorků s průměrnou hodnotou 24,0 cm/s a směrodatnou odchylkou 0,352 cm/s.¹⁰

U druhé kompozice byla sledována iniciovatelnost. Tato slož je iniciovatelná odporovým drátkem s hodnotou odporu 1 Ω, kterým prochází proud o hodnotě 2 A.¹⁰

U kompozice byla sledována také iniciovatelnost. Tato slož je snadno iniciovatelná plamenem v porovnání s předchozími příklady.¹⁰

Současné využití hexakynoželesnatanu olovnatého v pyrotechnických složích je především jako zcitlivovadla, nebo látek startujících reakci. Takto je lze využít pro slož v automobilovém airbagu, které jsou umístěné v elektrickém squibu vyrobeného jak z hliníku¹¹, tak i z mědi¹². Detailní zastoupení jednotlivých komponent ve složení je uvedeno v tabulce 4.¹²

Tabulka 4. Kompozice airbagové slož.¹²

Látka	% hm.
Sb ₂ S ₃	55,5
KClO ₃	37,5
Zr	2
Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	5

Dalším zástupcem hexakynoželesnatanů je hexakynoželesnatan barnatý. Ten není tolik toxický jako již předtím zmíněný hexakynoželesnatan olovnatý. Využití hexakynoželesnatanu barnatého je v squibech v kompozici s chloristanem draselným.¹³

1.1.2 Výbušinářské parametry slož PbFCN/KC

Hexakynoželesnatan olovnatý ve směsi s chlorečnanem draselným byl autorem proměřen a popsán níže. Používaný hexakynoželesnatan olovnatý měl velikost částic 2,7 mikronu. K tomu byl přidán chlorečnan draselný s velikostí částic 7,4 mikronu. Pyrotechnická slož byla opatrně míchána za sucha. Bylo připraveno 9 slož s různým poměrem jednotlivých komponent v rozmezí od 10 do 90 % hm s krokem po 10 % hm.¹⁴

Níže bude popsáno měření vybraných výbušinářských parametrů. Citlivost k nárazu byla měřena na klasickém padacím kladivu o hmotnosti 2 kg a pro vyhodnocení výšky, při které docházelo k 50% pravděpodobnosti aktivace bylo využito metody Bruceton staircase.¹⁴

Citlivost ke tření byla měřena na měřícím přístroji Juliuse Peterse se zatížením od 4 do 360 N.¹⁴

Teplota vzbuchu byla měřena při kontrolovaném ohřevu s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Bylo proměřeno celé rozmezí poměru jednotlivých komponent slož. Kompletní data z měření jsou uvedena v tabulce 5.¹⁴

Tabulka 5. Výbušinářské parametry PbFCN/KC¹⁴

Poměr komponent [% hm.]	pádová výška [cm]*	zatížení [N]	teplota vzbuchu [°C]
10/90	147	353,0	nereaguje do 400
20/80	71	156,9	nereaguje do 400
30/70	61	17,6	309
40/60	54	7,8	308
50/50	52	3,9	312
60/40	38	2,9	318
70/30	55	7,8	319
80/20	55	11,7	319
90/10	95	58,8	320

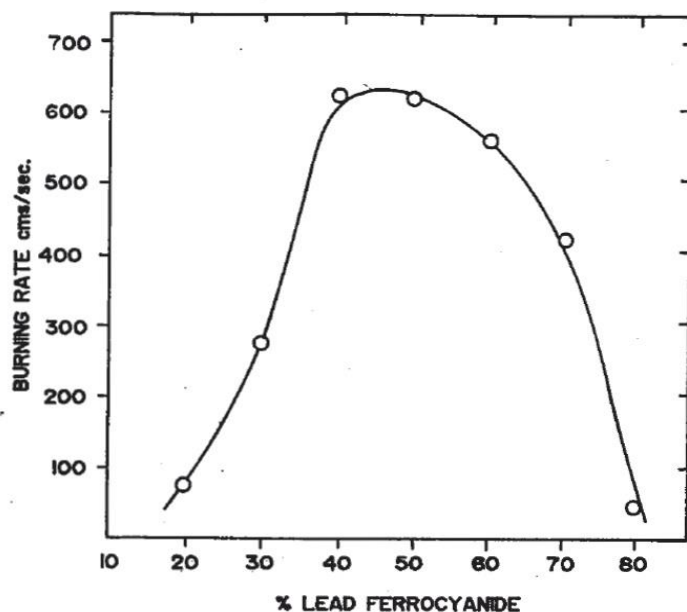
*Bylo použito 2 kg padací kladivo.

Z výsledků autor vyhodnotil tyto závěry: Pro citlivost k nárazu nejdříve citlivost roste a svého maxima dosahuje při 60 % obsahu PbFCN. Následně začíná citlivost klesat. Při svém maximu vykazuje tato slož hodnotu výšky s 50% pravděpodobností iniciace, která je rovna 38 cm.¹⁴

Pro citlivost ke tření autor uvádí tuto závislost. Maximální citlivost ke tření byla při 60 % obsahu PbFCN, kdy bylo dosaženo hodnoty 2,9 N. Ostatní naměřené hodnoty jednotlivých slož vykazovali tyto výsledky. V rozmezí 30 - 80 % obsahu paliva je citlivost slož spíše srovnatelná s třaskavinami. Při obsahu 20 % paliva je citlivost srovnatelná spíše už s trhavinami. Pod 10 % obsahu paliva je již slož necitlivá ke tření.¹⁴

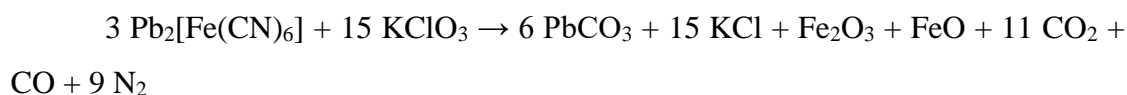
Pro teplotu vzbuchu autor uvádí tyto závěry, pro obsah paliva méně jak 20:80 nedochází ke vzplanutí do 400 °C. Nejnižší teplotu vzplanutí vykazuje slož o poměru 40:60. Při zvyšujícím se poměru zastoupení paliva ve složi roste i teplota vzplanutí. Autor uvádí, že teplota vzbuchu odpovídá iniciačním složím.¹⁴

Rychlost hoření byla měřena v měděné trubce, která byla dlouhá 300 mm. Slož v trubce byla iniciována pomocí squibu. Rychlost byla měřena pomocí dvou fotočidel. Rychlost hoření je velmi rychlá a pohybuje se podle složení kompozice v rozmezí 52 - 600 cm/s. S rostoucím obsahem paliva se rychlost nejdříve zvyšuje, až dosahuje svého maxima při obsahu paliva 40 - 50 % a poté rychlost klesá. Graf této závislosti je uveden na obrázku číslo 1.¹⁴



Obrázek číslo 1. Graf závislosti rychlosti na obsahu paliva.¹⁴

Reakční mechanismus byl sestaven ze známosti složení produktů hoření slož. K měření byla využita pouze slož o jednom složení, a to 50:50 palivo/okysličovadlo. Reakční produkty byly po chemické analýze pozitivní na přítomnost PbCO_3 , KCl , FeO , Fe_2O_3 . Rovnice reakce je vyjádřena na rovnici číslo 1.¹⁴



Rovnice číslo 1. Rovnice reakce slož.¹⁴

Jak literatura uvádí, rozklad samotného $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ začíná uvolněním vody, kdy tato voda je jednak koordinovaná, ale také zeolitická. Tato dehydratace je jednostupňová a probíhá při 87 °C.¹⁵ Následně je látka stabilní nad 300 °C. Oxidace komplexu má svůj exotermický pík při 373 °C. Rozklad byl měřen pomocí DTA při lineárním ohřevu se vzrůstající teplotou 5 °C/min.¹⁵ Produkty rozkladné reakce byly analyzovány pomocí PXRD. Při rozkladu a oxidaci komplexu vznikají především oxidy jako jsou Fe_2O_3 a PbO . Následným doreagováním při teplotě více jak 650 °C vzniká směs $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a PbO .¹⁵

1.1.3 Využití thiokyanatanů v pyrotechnických složích

Další využívanou skupinou látek jsou látky obsahující SCN^- skupinu. Rhodanid olova je nejzmiňovanější využívaným zástupcem této skupiny. Tato látka byla ku příkladu zmíněna jako komponenta v historických zápalkových složích na bázi fulminátu rtuti. Jiné využití nacházeli ve stopovkách.¹⁶ Jako perspektivní látky se jeví rhodanid stříbra a rhodanidy mědi. Rhodanid mědný byl zkoušen v kompozici s peroxidem zinku a v množství několika gramů. Za těchto podmínek je slož lehce zažehovatelná plamenem a při zapálení směs žhne za vzniku velkého množství pevných produktů.¹⁶

Rhodanid olova, díky svým produktům hoření našel uplatnění i jako zpozdňující slož. Jedná se o kompozici bezdýmný prach, chlorečnan draselný a rhodanid olova. Tuto slož lze také využít jako náplň segmentu převádějící detonaci do deflarace.¹⁷ Dalším využitím je příklad zápalkové slož z roku 1899, která je známa pod označením F.A.70. Její přesné složení je uvedeno v tabulce 6.¹⁸

Tabulka 6. Kompozice F. A. 70.¹⁸

Látka	% hm.
KClO_3	53
Sb_2S_3	17
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	25
TNT	5

Zde je rhodanid využit jako palivo pro pyrotechnickou slož. Hlavní uváděnou výhodou takovéto slož, oproti dříve používané fulminátové zápalkové složi, je lepší iniciovatelnost.¹⁸

Rhodanid olova byl také uvažován jako palivo v pyrotechnických složích ve vesmírném programu. Tyto slož měly být využity pro dlouho trvající kosmické lety, kdy spolehlivost takovéto pyrotechnické slož má být minimálně 10 let. Dále je vyžadována přijatelně nízká teplota rozkladu, což by rhodanid olova s teplotou rozkladu $190\text{ }^\circ\text{C}$ splňoval. Autor uvádí, že z důvodu nedostatku dalších informací nešlo rhodanid olova zařadit nebo nezařadit do kategorie použitelných látek. Rhodanid olova tedy prozatím zůstává jako vhodný kandidát pro využití ve vesmírném programu.¹⁹

Dále uvedené příklady budou rhodanid olova popisovat pouze jako přísadu pro zcitlivění pyrotechnické slož. Jako první lze uvést příklad zápalkové slož, která vykazuje lepší výsledky stability, než konvenční zápalková slož. V obou případech je zápalková slož založena na rtuťné soli 5-nitrotetrazolu.²⁰

Jiné literárně zmiňované využití $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ je v autoiniciačním systému inflátoru automobilového airbagu. Základní požadavky na kompozici jsou termální stabilita do $110\text{ }^\circ\text{C}$ a zároveň žádná autoiniciace pod $150\text{ }^\circ\text{C}$. Rychlá reakce v teplotním rozsahu $190 - 220\text{ }^\circ\text{C}$ a v neposlední řadě fyzická integrita složky odolávající abrazi a změnám podmínek prostředí. Složení je uvedeno v tabulce 7.²¹

Tabulka 7. Rhodanidový autoiniciační systém.²¹

Látka	% hm.
Aerosil 300	0,6
KClO_3	48,3
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	48,3
Elvanol 52-22	2,8

Jiným zajímavým použitím $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ je využití v podobě pyrotechnické složky jako zažehovače pro raketový motor na TPH. Motor je iniciován průchodem elektrického proudu. Směsi bór / dusičnan draselný (NAB) bylo využito jako hlavního paliva. Jako zažehovací složka byla využita kompozice rhodanid olova / chlorečnan draselný / nitrocelulóza (RK). Elektrický výkon požadovaný pro iniciaci s RK je $3 - 4\text{ W}$, pro iniciaci bez RK je požadovaný $4 - 6\text{ W}$.²²

1.1.4 Výbušinářské parametry rhodanidové složky

Autor uvádí, že síla či energie byla stanovena na hladinu, při které došlo k jedné aktivaci z šesti. Aparatura, na které bylo měřeno je popsána následovně: Zkouška citlivosti ke tření byla provedena na porcelánové destičce s porcelánovým třecím kolíkem, které byly definovaně zatíženy. Zkouška citlivosti k nárazu byla provedena na aparatuře využívající pádové kladivo, které dopadá na cylindrickou sestavičku.²³

Vzorek n1, jehož složení je $\text{Zr} / \text{Al} / \text{Pb}(\text{SCN})_2 / \text{KClO}_3$ a $\text{KClO}_4 /$ nitrocelulóza, vykazoval citlivost ke tření 5 N . Tato hodnota je menší, než je deklarována pro složku typu F1 o stejném složení, která má citlivost 6 N .²³

Tentýž vzorek vykazoval citlivost k nárazu o hodnotě energie 2 J . Tato hodnota je vyšší než u vzorku F1, který vykazuje citlivost $0,7\text{ J}$.²³

2. Experimentální část

V experimentální části práce je popsáno, jak byly připraveny suroviny pro přípravu složí. Dále je popsáno, jak byly slože připraveny a jak byly homogenizovány. Také je zde popsáno měření výbušinářských parametrů. Experimentální část byla rozdělena do tří hlavních celků. Jsou to:

- A: ověření vlivu granulometrie okysličovadla na parametry pyrotechnické slože
- B: ověření vlivu stechiometrie na parametry pyrotechnické slože
- C: vliv kationtu na parametry pyrotechnické slože.

V kapitole o vlivu granulometrie okysličovadla na výbušinářské parametry bylo použito okysličovadlo o velikosti částic 50, 25 a 5 μm . Pyrotechnické slože v této kapitole byly připraveny dle stechiometrického poměru.

V kapitole o vlivu stechiometrie na výbušinářské parametry bylo použito složí s granulometrií dle nejlepších výsledků z bloku „A“. Dále byly slože připravovány v poměru 16 a 8 % hm. přebytku/deficitu paliva.

V kapitole o vlivu kationtu na výbušinářské parametry bylo použito kationtů draslíku a stříbra. Tyto kationty byly voleny z důvodu očekávaných odlišných vlastností. Draslík byl zvolen jako zástupce lehkého kationtu alkalických kovů, jejichž soli s hexakynoželeznatany a thiokyanatany jsou ve vodě rozpustné. Stříbro bylo voleno jako zástupce určitých kovů ze skupiny přechodných kovů. Z těchto kovů lze zmínit měď, nikl a zinek, jejichž komplexy s hexakynoželeznatany nebo thiokyanatany jsou stručně zmiňovány literaturou jako možné připravitelné látky. Avšak jejich využití v pyrotechnických kompozicích není uvedeno. Sloučeniny stříbra jsou v technologii výbušin považovány za velice reaktivní a citlivé. V kombinaci s naměřenými hodnotami olovených analogů, jako zástupců těžkých kovů, lze sestavit prvotní stručnou závislost výbušinářských parametrů na druhu kationtu.

V celé experimentální části bylo použito pouze jedno okysličovadlo, a to chloristan draselný.

Slože ze všech třech bloků „A“, „B“, „C“ byly proměřeny na tyto parametry:

- Citlivost ke tření
- Citlivost k nárazu
- Citlivost k ESD
- Rychlost hoření
- DTA

Pro ověření homogenizace byly vzorky výchozích surovin a vzorky bloku A podrobeny snímkování pomocí SEM.

2.1 Popis jednotlivých měření

2.1.1 Citlivost ke tření

Citlivost ke tření byla měřena pomocí třecího přístroje OZM SFKM-50/50K. Měřicí přístroj dle ČOS 137601 7:15.²⁴ Výsledky jsou uvedeny v příslušných tabulkách, kde je uvedena hodnota F_{50} , odpovídající 50% pravděpodobnosti iniciace

2.1.2 Citlivost k nárazu

Citlivost k nárazu byla měřena pomocí pádového kladiva. Měřicí přístroj dle ČOS 137601 7:14.²⁵ Bylo využito závaží o hmotnosti 10, 5 a 2 kg. K měření bylo využito pilníkových sestaviček neodpovídajících ČOS. Výsledky jsou uvedeny v příslušných tabulkách, kde je uvedena hodnota E_{50} , odpovídající 50% pravděpodobnosti iniciace.

2.1.3 Citlivost k elektrostatické jiskře

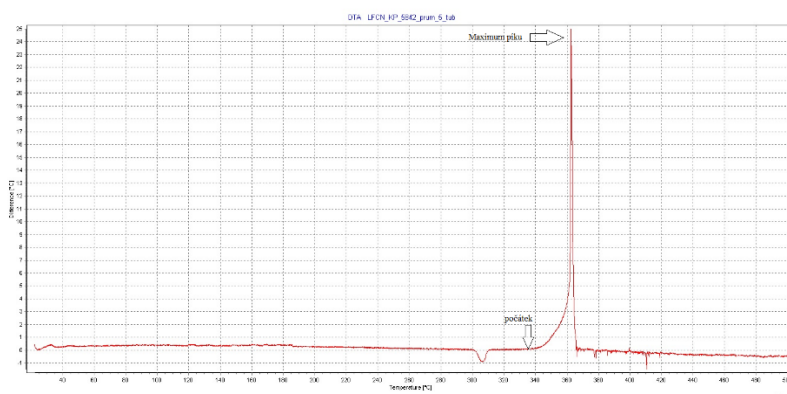
Citlivost k elektrostatické jiskře byla měřena na jiskřišti. Měření bylo provedeno v tlumeném módu. Měřicí přístroj dle ČOS 137601 7:16.²⁶ Tento mód je vhodný pro pyrotechnické složky a působí spíše teplem. Z naměřených hodnot jsou vyhodnocovány tyto údaje. MIE – minimální iniciační energie, udává minimální energii, která je potřebná pro iniciaci. E_{min} – maximální bezpečná energie, která nezpůsobí iniciaci. Tyto dvě hodnoty pro příslušné vzorky jsou uvedeny v souhrnné tabulce.

2.1.4 Rychlost hoření

Rychlost hoření byla měřena pomocí rychlosnímující kamery a měřící sestavy. Označení kamery bylo nac GX-3. Měřící sestava sestávala z kovového žlábků a rozměrech 3,2 mm x 5 mm 300 mm. Iniclace probíhala pomocí elektrické pilule a kusu stopiny o délce 1 cm. Z důvodu velkého množství dýmu byl použit elektrický větrák, který snižoval míru zadýmení v zorném poli kamery.

2.1.5 DTA

Diferenční termická analýza pyrotechnické složky byla provedena v píčkách. Navážka vzorku byla 15 mg. Bylo měřeno za přístupu atmosféry s lineárním ohřevem 5 °/min. Z průběhu křivky byly vyhodnocovány hodnoty počátku, pík maxima a jeho difference pro „exo“ píky. Příklad DTA křivky a jejího vyhodnocení je na obrázku číslo 2.



Obrázek číslo 2. Vzorová DTA křivka.

2.1.6 SEM

Snímky byly pořízeny pomocí elektronového mikroskopu JEOL ve dvou přiblíženích. První zvětšení bylo 300-krát a zobrazuje jednotlivá zrna v širším okolí, aby bylo možné zhodnotit homogenitu složky a chování částic jako například zda aglomerují, či ne. Druhé zvětšení bylo 2 000-krát a zobrazuje detail jednotlivého zrna, aby bylo vidět velikostní poměr částic obou složek.

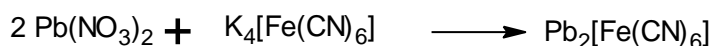
2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti paliv a jejich syntéza

V této kapitole budou popsány fyzikálně – chemické vlastnosti jednotlivých paliv a jejich přípravy v případě, že palivo bylo nedostupné a byla nutná jeho příprava. Postupy příprav jsou literární a jsou doplněné o výtěžnost a výsledky elementární analýzy laboratorně použitých příprav. Modifikované laboratorní přípravy jsou v příloze 1. V příloze 2 jsou uvedeny FTIR spektra připravených látek.

Hexakynoželeznatan olovnatý - $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Jedná se o látku s molární hmotností 626,3 g/mol. Tato látka má nažloutlý krystalický vzhled²⁷ s trigonální strukturou.²⁸ Teplota rozkladu je 320 °C.²⁹

Syntéza této látky je založena na iontové výměně a je v literatuře popsána následovně. Reakce probíhá za laboratorní teploty a je jednostupňová. Principem reakce je iontová výměna. Vychází se z dusičnanu olovnatého a hexakynoželeznatanu draselného trihydrátu. 4,2 g hexakynoželeznatanu draselného trihydrátu se rozpustí v 100 ml vody a za stálého míchání se přikapává 3,3 g dusičnanu olovnatého s 12 g octanu amonného rozpuštěných v 250 ml vody. Výsledkem reakce je žlutá sraženina, která je následně odsáta a promyta vodou. Následně je sraženina sušena pomocí P_4O_{10} . Množství produktu je 3 g a výtěžnost je tedy 96% na dusičnan. Rovnice je vyjádřena rovnicí číslo 2.³⁰



Rovnice číslo 2. Rovnice přípravy $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.³⁰

Výtěžnost reakce byla 85,6 %, počítáno na dusičnan. Elementární analýza teorie: C 11,5 %, N 13,4 %; naměřeno: C 11,4 %, H 0,06 %, N 13,1 %.

Další možnost přípravy hexakynoželeznatanu olovnatého je reakce hexakynoželeznatanu draselného s acetátem olova, při využití acetátu amonného jako roztoku pufry.¹⁴

Hexakvanoželeznatan draselný trihydrát – $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

Jedná se o látku s molární hmotností 422,3 g/mol. Má vzhled žluté krystalické látky³¹ s monoklinickou strukturou.³² Její teplota rozkladu z literatury není známá.

Hexakvanoželeznatan stříbrný – $Ag_4[Fe(CN)_6]$

Jedná se o látku, která působením denního světla³³ a tepla se částečně rozkládá.³⁴ Za přítomnosti vlhkosti a světla přechází zbarvení do modra.³⁴ Molární hmotnost této látky je 643,4 g/mol. Látka má bílý krystalický vzhled.³⁵ Její krystalová struktura není z literatury známa. Teplota rozkladu je 229 °C.³⁶

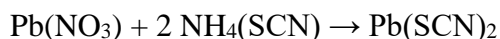
Výchozí suroviny reakce jsou hexakvanoželeznatan draselný a dusičnan stříbrný. Z těchto látek se připraví roztoky, kdy jako rozpouštědlo je použita destilovaná voda. Roztok musí splňovat tuto podmínku: ve výsledné reakční směsi musí být molární 4 násobek stříbrných iontů. Po smíchání roztoků vzniká bílý precipitát. Výtěžnost reakce není uvedena.³⁷

Výtěžnost reakce byla 92,9 %. Elementární analýza teorie: C 11,2 %, N 13,1 %; naměřeno: C 10,9 %, H 0,1 %, N 13,1 %.

Thiokyanatan olovnatý – $Pb(SCN)_2$

Jedná se o látku s molární hmotností 323,3 g/mol. Její vzhled je žlutobílý krystalický.³⁸ Látka má monoklinickou krystalovou strukturu³⁹ a její teplota rozkladu je 190 °C.⁴⁰

Příprava látky je následující. 500 ml zchlazeného 1 M roztoku dusičnanu olovnatého se smíchá s 136 ml 10 M roztokem thiokyanatanu amonného. Roztok dusičnanu je přidáván po 50 ml podílech. Během mísení je roztok míchán a v míchání se pokračuje dalších 30 minut po přidání posledního dílu. Produkt je promyt a převeden do Büchnerovy nálevky. Následně je umístěn do exikátoru s P_2O_5 . Produkt schne 6 - 8 dní. Výtěžnost reakce je 97 % počítáno na dusičnan. Během reakce se pH nemění a pohybuje se v rozmezí 4,0 - 4,1.⁴¹ Rovnice reakce přípravy thiokyanatanu olovnatého je na rovnici číslo 3.



Rovnice číslo 3. Rovnice přípravy $Pb(SCN)_2$.⁴¹

Výtěžnost reakce byla 83,28 %, počítáno na dusičnan. Elementární analýza teorie: C 7,4 %, N 8,6 %, S 19,8 %; naměřeno C 7,5 %, N 8,4 %, S 20,3 %.

Thiokyanatan draselný - KSCN

Molární hmotnost této látky je 97,1 g/mol. Má vzhled bílé krystalické látky.⁴² Její krystalická struktura je rhombická.⁴³ Teplota rozkladu látky je 150 °C.⁴⁴

Thiokyanatan stříbrný - AgSCN

Molární hmotnost látky je 165,9 g/mol a její vzhled je bílý krystalický⁴⁵ s monoklinickou strukturou.⁴⁶ Teplota rozkladu látky je 265 °C.⁴⁷

Příprava sloučeniny probíhá smíšením roztoku dusičnanu stříbrného a roztoku thiokyanatanu sodného dle stechiometrie, která je uvedena v rovnici číslo 4. Po smíšení vzniká bílá sraženina thiokyanatanu stříbrného.⁴⁸



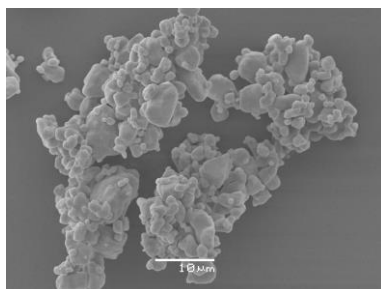
Rovnice číslo 4. Rovnice příprava AgSCN.⁴⁸

Výtěžnost reakce byla 92,5 %, počítáno na dusičnan. Elementární analýza teorie: C 7,2 %, N 8,4 %, S 19,3 %; naměřeno C 7,3 %, N 8,4 %, S 19,3 %.

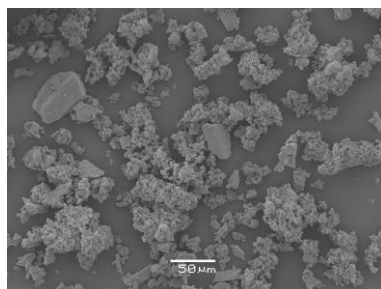
2.3 Příprava surovin

Příprava surovin spočívala ve dvou operacích. První operace bylo sušení. Sušení probíhalo v sušárně při teplotě 110 °C a po dobu 15 minut. Jedinou výjimkou byly stříbrné analogy, které se při zvýšené teplotě rozkládaly. Z tohoto důvodu byly sušeny v exsikátoru pomocí silikagelu. Druhá operace bylo mletí. Jediné vzorky, které nepotřebovaly rozemlít byly olověné analogy. Tyto látky jsou v podobě jemné sraženiny a z tohoto důvodu nebylo nutné dále suroviny upravovat. Velikost částic je zobrazena pomocí snímků SEM na obrázku číslo 3. Draselné a stříbrné sloučeniny ferrokyanidu a rhodanidu byly rozetřeny v třecí misce a síťovány na velikost 50 µm. Velikost částic byla stanovena pomocí podílu, který byl odebrán mezi 50 a 25 µm sítím. Chloristan draselný byl upravován na 3 velikosti částic. Největší částice o velikosti 50 µm byly získány pomocí tření v třecí misce a následném síťování na požadovanou velikost. Toho bylo docíleno pomocí průchodu látky přes 50 µm síť a záchytu na 25 µm síť. Střední a nejmenší velikost částic o velikosti 25 a 5 µm byla získána pomocí mletí na mlýnu a následné analýze distribuce velikosti částic. 25 µm chloristan byl získán pomocí planetového

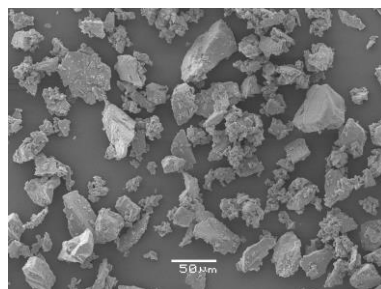
mlýnu a distribuce je uvedena v příloze 3. Hodnota $d_{0,5}$ je pro 25 μm chloristan rovna 25,1 μm . 5 μm chloristan byl získán pomocí tryskového mlýnu a distribuce je uvedena v příloze 4. Hodnota $d_{0,5}$ je pro 5 μm chloristan rovna 4,8 μm . Suroviny nevyžadovaly další úpravy.



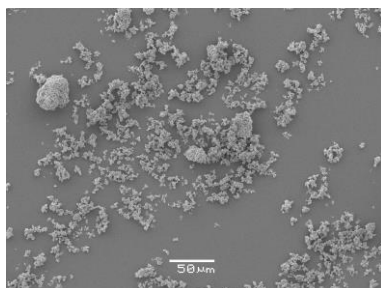
a) KP-5 2000x



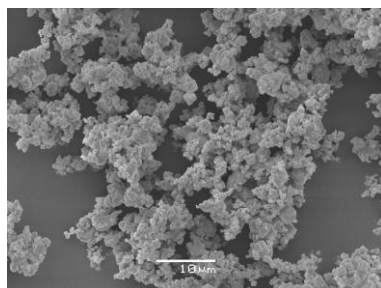
b) KP-25 300x



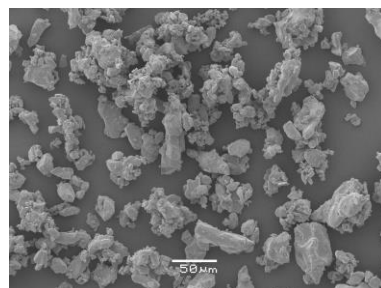
c) KP-50 300x



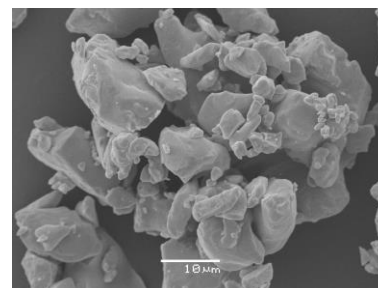
d) PbFCN 300x



e) PbFCN 2000x



f) PbR 300x



g) PbR 2000x

Obrázek číslo 3. SEM snímky výchozích surovin.

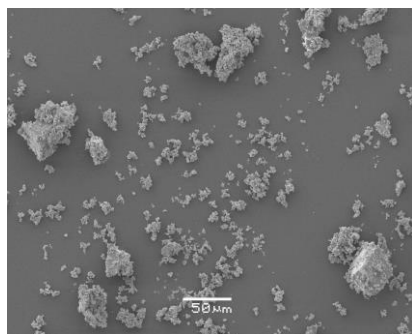
2.4 Příprava a homogenizace slože

Slože byly připravovány do předem připravených bakelitek s maximálním množstvím 3 g na šarži. Homogenizace probíhala pomocí třídimenzionálního mísiče turbula. Tento mísič je znázorněn na obrázku číslo 4.

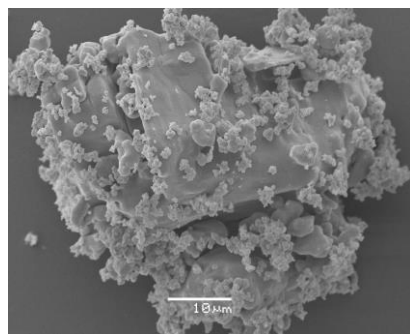


Obrázek číslo 4. Třídimenzionální mísič turbula.

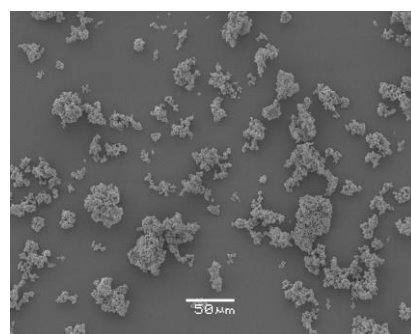
Homogenizace probíhala při 53 otáčkách za minutu, po dobu 125 vteřin. Homogenita slože byla kontrolována, jednak opticky na místě a vzorky z bloku A byly zaslány na snímkování pomocí SEM. Výsledky jsou uvedeny na obrázku číslo 5. Ze snímků je vidět, že nejlepší homogenity pro ferrokyanid olova bylo dosaženo s 5 μm chloristanem. Pro rhodanid olova postačoval pouze 25 μm chloristan.



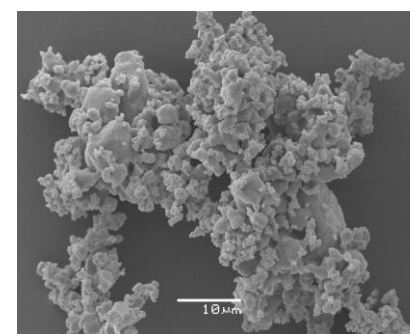
a) PbFCNA-50 300x



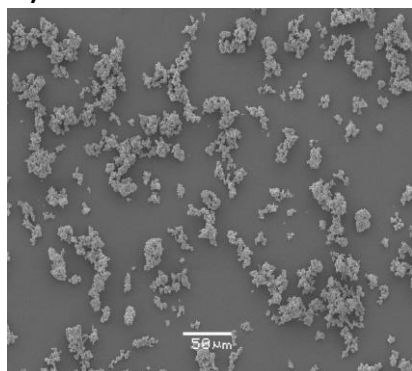
b) PbFCNA-50 2 000x



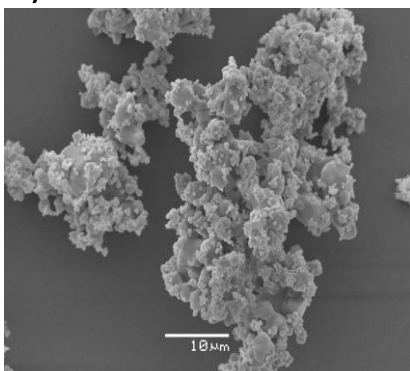
c) PbFCNA-25 300x



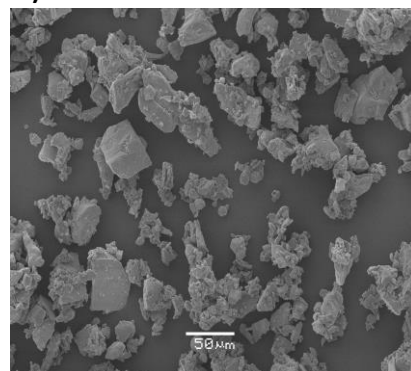
d) PbFCNA-25 2 000x



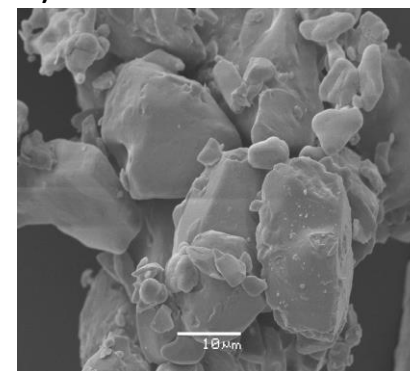
e) PbFCNA-5 300x



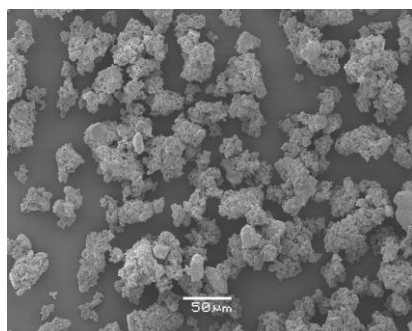
f) PbFCNA-5 2 000x



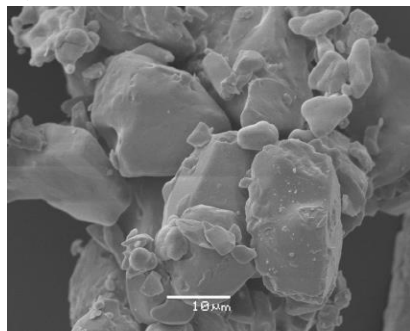
g) PbRA-50 300x



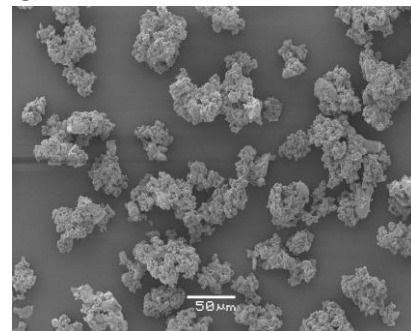
h) PbRA-50 2 000x



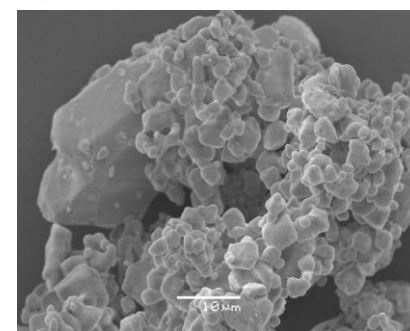
i) PbRA-25 300x



j) PbRA-25 2 000x



k) PbRA-5 300x

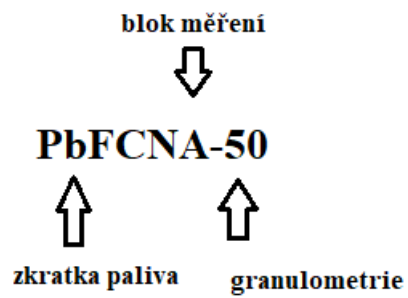


l) PbRA-5 2 000x

Obrázek číslo 5. SEM snímky vzorků

2.5 Značení složí

Značení složí je založeno na tomto systému. Kód slože na prvním místě obsahuje zkratku paliva. Na druhém místě je označení bloku měření. Třetí místo obsahuje číselný údaj, který může odkazovat na granulometrii okysličovadla nebo na hmotnostní procento obsahu paliva oproti stechiometrii. Seznam složí a jejich složení je uvedeno v tabulce 8. Na obrázku číslo 6 je uveden vzor značení.



Obrázek číslo 6. Vzor značení složí.

Tabulka 8. Složení složí.

Vzorek	PbFCN [% hm.]	PbR [% hm.]	KP [% hm.]	KFCN [% hm.]	KR [% hm.]	AgFCN [% hm.]	AgR [% hm.]
PbFCNA-50	58	-	42	-	-	-	-
PbFCNA-25	58	-	42	-	-	-	-
PbFCNA-50	58	-	42	-	-	-	-
PbRA-50	-	50	50	-	-	-	-
PbRA-25	-	50	50	-	-	-	-
PbRA-5	-	50	50	-	-	-	-
PbFCNB+16	74	-	26	-	-	-	-
PbFCNB+8	66	-	34	-	-	-	-
PbFCNB0	58	-	42	-	-	-	-
PbFCNB-8	50	-	50	-	-	-	-
PbFCNB-16	42	-	58	-	-	-	-
PbRB+16	-	66	34	-	-	-	-
PbRB+8	-	58	42	-	-	-	-
PbRB0	-	50	50	-	-	-	-
PbRB-8	-	42	58	-	-	-	-
PbRB-16	-	34	66	-	-	-	-
KFCNC	-	-	56	44	-	-	-
KRC	-	-	61	-	39	-	-
AgFCNC	-	-	59	-	-	41	-
AgRC	-	-	48	-	-	-	52
PbFCN-50-50	50	-	50	-	-	-	-
PbR-50-50	-	50	50	-	-	-	-
PbR-42-25	-	42	58	-	-	-	-

2.6 Použité metodiky statistického vyhodnocení a měřící přípravky

Tato kapitola popisuje použité metody statistického vyhodnocení a měřící přípravky, které byly během měření použity. Byly použity klasické metody měření a vyhodnocování, které se používají na ústavu energetických materiálů pardubické univerzity. Ovšem z důvodu ekonomické a časové náročnosti byla použita i odlišná metoda vyhodnocení a odlišný měřící přípravek. Alternativní metoda statistického vyhodnocení – jedná se statistickou metodu maximálního přiblížení, která vychází z D-optimal postupu popsaneho Neyerem.⁴⁹ Tato metoda je založena na maticovém algoritmu, který ze zadaných hodnot dopočítává citlivostní křivku a navrhuje další hodnotu pro korelaci průběhu křivky. Tato metoda byla porovnána s metodou probitové analýzy.⁵⁰ Dále bylo použito alternativní měřící aparatury pro měření citlivosti k nárazu. Tato alternativní metoda nahrazuje použití cylindrické objímky za pilníkovitou desku. Výsledky použité metodiky jsou uvedeny níže.

Pro většinu měřených vzorků byla použita granulometrie okysličovadla 50 μm . Pro jeden vzorek rhodanidu olovnatého byla použita granulometrie okysličovadla 25 μm . Také pro tuto kapitolu byla použita odlišná značení složí. Na prvním místě zůstává zkratka paliva. Následuje číslo značící obsah paliva ve složi. Na posledním místě je uvedeno číslo značící granulometrii okysličovadla. Složení jednotlivých složí je uvedeno v souhrné tabulce 8.

2.6.1 Výsledky použitých měřících a vyhodnocovacích metod

V této kapitole jsou uvedeny výsledky pro dvě statistické metody vyhodnocení a dvě měřící aparatury. Zkratky uvedeny v tabulkách níže v sloupci vyhodnocení/sestavička, jsou vysvětleny zde. Probit – probitová analýza, MMP – metoda maximálního přiblížení, válečky – cylindrické sestavičky, pilník – sestavička desky s pilníkovitým povrchem.

2.6.2 Citlivost ke tření

Naměřená data citlivosti ke tření, jsou uvedeny v tabulce 9. Citlivostní křivky jsou uvedeny v příloze 3.

Tabulka 9. Citlivost ke tření-metodika.

Vzorek	F ₅₀ [N]	STD	vyhodnocení
PbFCN-50-50	20,1		Probit
PbFCN-50-50 I	21,6	0,4	MMP
PbFCN-50-50 II	21,1	0,3	MMP
PbR-50-50	19,6		Probit
PbR-50-50	20,2	0,3	MMP

2.6.3 Citlivost k nárazu

Naměřená data citlivosti ke tření, jsou uvedeny v tabulce 10. Citlivostní křivky jsou uvedeny v příloze 4.

Tabulka 10. Citlivost k nárazu-metodika.

Vzorek	E ₅₀ [J]	STD	Sestavička/vyhodnocení
PbFCN-50-50	18,7	0,1	Pilník/MMP
PbFCN-50-50	17,5	0,2	Válečky/MMP
PbR-42-25	16,1		Válečky/probit
PbR-42-25	20,5	0,1	Pilník/MMP

Z výsledků uvedených výše plynou tyto závěry. Při porovnání výsledků statistických metod vyhodnocování obě metody vykazují srovnatelné výsledky F/E₅₀. Z tohoto důvodu byla následná měření v práci vyhodnocována pomocí MMP. Při porovnání výsledků dvou měřících aparatur pro měření citlivosti k nárazu, výsledky v porovnání nevykazují velké diference. Z tohoto důvodu byly další měření měřeny pomocí deskové sestavičky s pilníkovitým povrchem.

2.7 Vliv granulometrie okysličovadla na vlastnosti slože

V této části práce byl ověřen vliv granulometrie okysličovadla na vlastnosti pyrotechnické slože. Toto ověření bylo provedeno pomocí chloristanu draselného o třech průměrných velikostech částic. Bylo tedy použito chloristanu o velikosti 50 μm , 25 μm a 5 μm . Složení složí odpovídalo stechiometrie. Z toho byly připraveny tyto slože:

- PbFCNA-50
- PbFCNA-25
- PbFCNA-5
- PbRA-50
- PbRA-25
- PbRA-5

2.8 Vliv stechiometrie na vlastnosti slože

Na základě výsledků z měření vlivu granulometrie okysličovadla na vlastnosti slože, byly vybrány pro další měření tyto granulometrie:

- Pro PbFCN 5 μm chloristan
- Pro PbR 25 μm chloristan

U těchto složí byla zkoumána závislost vlastnosti slože na stechiometrii a to tak, že byl změněn poměr složek. Krok změny bylo $\pm 8 \%$ hm. a $\pm 16 \%$ hm. u každé slože.

2.9 Vliv kationtu na vlastnosti slože

V této kapitole byl proměřen vliv kationtu nacházející se v palivu na výbušinářské parametry pyrotechnické slože. Jak již bylo uvedeno dříve byly vybrány tyto kationty jak pro aniont ferrokyanidu, tak i pro aniont rhodanidu: draslík a stříbro. Pro tyto slože bylo použito okysličovadla s velikostí částic 50 μm .

3. Výsledky

3.1 Vliv granulometrie

3.1.1 Citlivost ke tření

Naměřená data jsou uvedena v tabulce 11. Porovnané průběhy jednotlivých křivek citlivosti jsou v příloze 5.

Tabulka 11. Data citlivosti ke tření-granulometrie.

Vzorek	F ₅₀ [N]	STD
PbFCNA-50	13,0	0,4
PbFCNA-25	11,1	0,4
PbFCNA-5	7,8	0,
PbRA-50	20,2	0,31
PbRA-25	17,2	0,5
PbRA-5	20,5	0,4

3.1.2 Citlivost k nárazu

Naměřená data jsou uvedena v tabulce 12. Porovnané průběhy jednotlivých křivek citlivosti jsou v příloze 6.

Tabulka 12. Data citlivosti k nárazu-granulometrie.

Vzorek	E ₅₀ [J]	STD
PbFCNA-50 [5 kg]	16,3	0,3
PbFCNA-25 [5 kg]	14,6	0,1
PbFCNA-5 [2 kg]	7,6	0,3
PbRA-50 [5 kg]	20,7	0,1
PbRA-25 [5 kg]	16,3	0,5
PbRA-5 [5 kg]	15,1	0,4

3.1.3 Citlivost k elektrostatické jiskře

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13. Data citlivosti k ESD-granulometrie.

Vzorek	MIE	E min
PbFCNA-50	341,9 μJ	311,6 μJ
PbFCNA-25	118,3 μJ	96,4 μJ
PbFCNA-5	122,7 μJ	107,8 μJ
PbRA-50	12,1 mJ	11,1 mJ
PbRA-25	5,8 mJ	5,7 mJ
PbRA-5	18,7 mJ	15,7 mJ

3.1.4 Rychlost hoření

Rychlost byla odečítána na pěti po sobě jdoucích úsecích, které mají délku 1 cm. K výsledkům byl doplněn ještě aritmetický průměr a hodnota směrodatné odchylky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14. Rychlost hoření-granulometrie.

Vzorek	1 cm [m/s]	2 cm [m/s]	3 cm [m/s]	4 cm [m/s]	5 cm [m/s]	Průměr [m/s]	STD
PbFCNA-50 I	1,5	1,1	1,0	1,1	0,8	1,1	0,2
PbFCNA-50 II	1,5	0,6	1,2	0,9	1,5	1,1	0,3
PbFCNA-50 III	1,1	0,9	1,2	0,9	0,9	1,0	0,1
PbFCNA-25 I	2,7	2,0	2,9	2,4	4,3	2,9	0,8
PbFCNA-25 II	3,3	2,0	2,7	3,5	3,7	3,0	0,6
PbFCNA-25 III	2,7	4,3	2,9	2,7	3,1	3,1	0,6
PbFCNA-5 I	16,6	7,6	3,7	5,5	7,1	8,1	4,5
PbFCNA-5 II	14,2	6,2	4,5	14,2	6,2	9,1	4,3
PbFCNA-5 III	5,8	5,5	11,1	7,6	5,2	7,1	2,2
PbRA-50 I	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,1
PbRA-50 II	0,9	0,4	0,5	0,4	0,6	0,6	0,1
PbRA-50 III	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,1
PbRA-25 I	3,2	2,1	2,5	1,2	0,6	1,9	0,9
PbRA-25 II	0,9	1,2	0,9	0,7	0,8	0,9	0,1
PbRA-25 III	1,1	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7	0,1
PbRA-5 I	0,8	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,1
PbRA-5 II	0,6	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,1
PbRA-5 III	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,1

3.1.5 DTA

Výsledky diferenční termické analýzy jsou jednak uvedeny souhrnně v tabulce 15. Následně pak budou uvedeny jednotlivé detailní průběhy měření daných vzorků, které jsou v příloze 7.

Tabulka 15. Data DTA-granulometrie

Vzorek	Počátek [°C]	Pik [°C]	Diference [°C]
PbFCNA-50	340,0	364,7	31,6
PbFCNA-25	340,3	367,7	13,4
PbFCNA-5	340,2	362,1	25,0
PbRA-50	432,2	436,6	9,9
PbRA-25	383,9	401,9	28,3
PbRA-5	420,6	439,9	15,2

3.2 Vliv stechiometrie na výbušinářské parametry slož

3.2.1 Citlivost ke tření

Naměřená data jsou uvedena v tabulce 16. Pro vzorek PbFCNB+8 bylo použito vyhodnocení pravděpodobnosti na nejnižší možnou hladinu 4 N na 10 ran. Porovnání křivek je v příloze 8.

Tabulka 16. Data citlivosti ke tření-stechiometrie.

Vzorek	F ₅₀ [N]	STD
PbFCNB+16	6,2	0,5
PbFCNB+8	4 [8/10]	
PbFCNB0	7,9	0,7
PbFCNB-8	18,5	0,5
PbFCNB-16	18,2	0,2
PbRB+16	15,4	0,1
PbRB+8	17,7	0,2
PbRB0	17,2	0,5
PbRB-8	44,6	0,2
PbRB-16	98,3	0,6

3.2.2 Citlivost k nárazu

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 17. Porovnání průběhů křivek je uvedeno v příloze 9.

Tabulka 17. Data citlivosti k nárazu-stechiometrie

Vzorek	E ₅₀ [J]	STD
PbFCNB+16 [5 kg]	13,7	0,1
PbFCNB+8 [5 kg]	11,3	0,4
PbFCNB0 [2 kg]	7,6	0,3
PbFCNB-8 [5 kg]	16,9	0,1
PbFCNB-16 [5 kg]	21,2	0,1
PbRB+16 [5 kg]	17,8	0,1
PbRB+8 [5 kg]	13,1	0,1
PbRB0 [5 kg]	16,3	0,5
PbRB-8 [5 kg]	20,5	0,1
PbRB-16 [10 kg]	63,8	0,1

3.2.3 Citlivost k elektrostatické jiskře

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18. Data citlivosti k ESD-stechiometrie.

Vzorek	MIE	E min
PbFNCB+16	127,3 μJ	123,3 μJ
PbFCNB+8	74,4 μJ	59,5 μJ
PBFCNB0	122,7 μJ	107,8 μJ
PbFCNB-8	90,4 μJ	83,3 μJ
PbFCNB-16	118,3 μJ	109,9 μJ
PbRB+16	19,9 mJ	17,5 mJ
PbRB+8	33,4 mJ	29,2 mJ
PbRB0	5,8 mJ	5,7 mJ
PbRB-8	27,4 mJ	24,6 mJ
PbRB-16	146,1 mJ	0/10

3.2.1 Rychlost hoření

Rychlost byla odečítána na pěti po sobě jdoucích úsecích, které mají délku 1 cm. K výsledkům byl doplněn ještě aritmetický průměr a hodnota směrodatné odchylky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 19. Rychlost hoření-stechiometrie.

Vzorek	1 cm [m/s]	2 cm [m/s]	3 cm [m/s]	4 cm [m/s]	5 cm [m/s]	Průměr [m/s]	STD
PbFCNB+16 I	0,2	0,9	0,2	0,4	0,4	0,3	0,1
PbFCNB+16 II	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
PbFCNB+16 III	0,2	0,9	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
PbFCNB+8 I	4,7	2,6	4,7	3,2	2,1	3,5	1,1
PbFCNB+8 II	3,2	2,7	2,7	5,5	4,7	3,8	1,1
PbFCNB+8 III	1,6	0,7	2,7	0,6	0,6	1,2	0,8
PbFCNB0 I	16,6	7,7	3,7	5,5	7,1	8,1	4,5
PbFCNB0 II	14,2	6,3	4,5	14,2	6,2	9,1	4,2
PbFCNB0 III	5,8	5,6	11,1	7,6	5,2	7,1	2,1
PbFCNB-8 I	2,6	5,2	33,3	2,8	5,5	9,9	11,7
PbFCNB-8 II	8,3	5,8	4,7	4,3	5,8	5,8	1,4
PbFCNB-8 III	6,6	3,5	7,6	6,2	12,5	7,3	2,9
PbFCNB-16 I	10,0	11,1	9,1	4,1	5,5	7,9	2,7
PbFCNB-16 II	20,0	14,2	11,1	11,1	4,5	12,2	5,1
PbFCNB-16 III	12,5	16,6	12,5	11,1	5,8	11,7	3,4
PbRB+16 I	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1
PbRB+16 II	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
PbRB+16 III	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
PbRB+8 I	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1
PbRB+8 II	0,2	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
PbRB+8 III	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
PbRB0 I	3,2	2,1	2,5	1,2	0,7	1,9	0,9
PbRB0 II	0,9	1,2	0,9	0,7	0,8	0,9	0,1
PbRB0 III	1,1	0,6	0,6	0,6	0,8	0,7	0,1
PbRB-8 I	0,3	0,5	0,3	0,6	0,4	0,4	0,1
PbRB-8 II	0,6	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1
PbRB-8 III	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1
PbRB-16 I	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1
PbRB-16 II	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1
PbRB-16 III	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1

3.2.2 DTA

Výsledky diferenční termické analýzy jsou jednak uvedeny souhrnně v tabulce 20. Následně pak budou uvedeny jednotlivé detailní průběhy měření daných vzorků, které jsou v příloze 10.

Tabulka 20. Data DTA-stechiometrie

Vzorek	Počátek [°C]	Pik [°C]	Diference [°C]
PbFCNB+16	340,5	366,9	28,8
PbFCNB+8	320,0	364,6	6,7
PbFCNB0	340,2	362,1	25,0
PbFCNB-8	339,5	363,6	7,2
PbFCNB-16	339,8	369,4	17,9
PbRB+16	411,1	421,2	17,3
PbRB+8	376,0	404,8	6,9
PbRB0	383,9	401,9	28,3
PbRB-8	401,8	413,9	34,7
PbRB-16	388,4	413,3	5,2

3.3 Vliv kationtu paliva na výbušinářské parametry slož

Z plánu práce pyrotechnických slož, které měly být proměřeny, byla odstraněna slož obsahující jako palivo KSCN. Rhodanid draselný při tření v misce a následném sítování vykazoval značnou hygroskopičnost. Ta se projevovala tvořením kapek roztoku thiokyanatanu draselného na spodní straně síta. Tento jev je zdokumentován a zobrazen na obrázku číslo 7.



Obrázek číslo 7. Kapky thiokyanatanu draselného na sítu.

3.3.1 Citlivost ke tření

Data citlivosti ke tření jsou uvedena v tabulce 21. Vzorek AgFCNC a AgRC vykazovaly značnou necitlivost i na horní hranici měřitelnosti přístroje. Z tohoto důvodu byla pravděpodobnost iniciace vyhodnocována na hladinu 351 N a 10 ran.

Tabulka 21. Data citlivosti ke tření-kationt.

Vzorek	F ₅₀ [N]	STD
KFCNC	12,4	0,2
AgFCNC	351 [6/10]	
AgRC	351 [5/10]	

3.3.2 Citlivost k nárazu

Data citlivosti k nárazu jsou uvedena v tabulce 22. Porovnání průběhů citlivostních křivek je uvedeno v příloze 11.

Tabulka 22. Data citlivosti k nárazu-kationt.

Vzorek	E ₅₀ [J]	STD
KFCNC [5 kg]	16,0	0,1
AgFCNC [10 kg]	72,1	0,1
AgRC [10 kg]	28,2	0,4

3.3.3 Citlivost k elektrostatické jiskře

Data citlivosti k ESD jsou uvedena v tabulce 23.

Tabulka 23. Data citlivosti k ESD-kationt.

Vzorek	MIE	E _{min}
KFCNC	223,1 μJ	162,7 μJ
AgFCNC	71,9 mJ	70,5 mJ
AgRC	32,1 mJ	30,8 mJ

3.3.4 Rychlost hoření

Rychlost byla odečítána na pěti po sobě jdoucích úsecích, které mají délku 1 cm. K výsledkům byl doplněn ještě aritmetický průměr a hodnota směrodatné odchylky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 24. Stříbrné analogy nevykazovaly schopnost hořet a po zapálení hořely pouze lokálně a bez další propagace uhasly.

Tabulka 24. Rychlost hoření-kationt.

Vzorek	1 cm [m/s]	2 cm [m/s]	3 cm [m/s]	4 cm [m/s]	5 cm [m/s]	Průměr [m/s]	STD
KFCNC I	0,5	1,1	0,6	1,2	0,5	0,8	0,3
KFCNC II	0,7	1,6	0,7	1,7	1,4	1,2	0,4
KFCNC III	1,1	0,7	0,8	0,5	1,5	0,9	0,3

3.3.5 DTA

Výsledky diferenční termické analýzy jsou jednak uvedeny souhrnně v tabulce 25. Následně pak budou uvedeny jednotlivé detailní průběhy měření daných vzorků, které jsou v příloze 12.

Tabulka 25. Data DTA-kationt

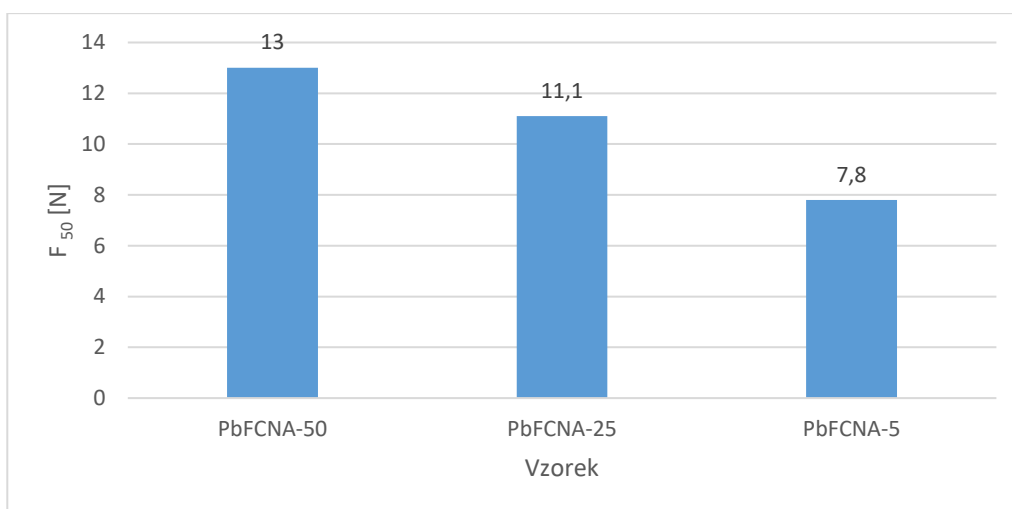
Vzorek	počátek [°C]	pík [°C]	diference [°C]
KFCNC	349,7	363,2	23,3
AgFCNC pík I	229,6	331,7	2,2
AgRC pík I	256,1	268,5	6,3
AgRC pík II	445,0	466,9	3,5

4. Diskuse

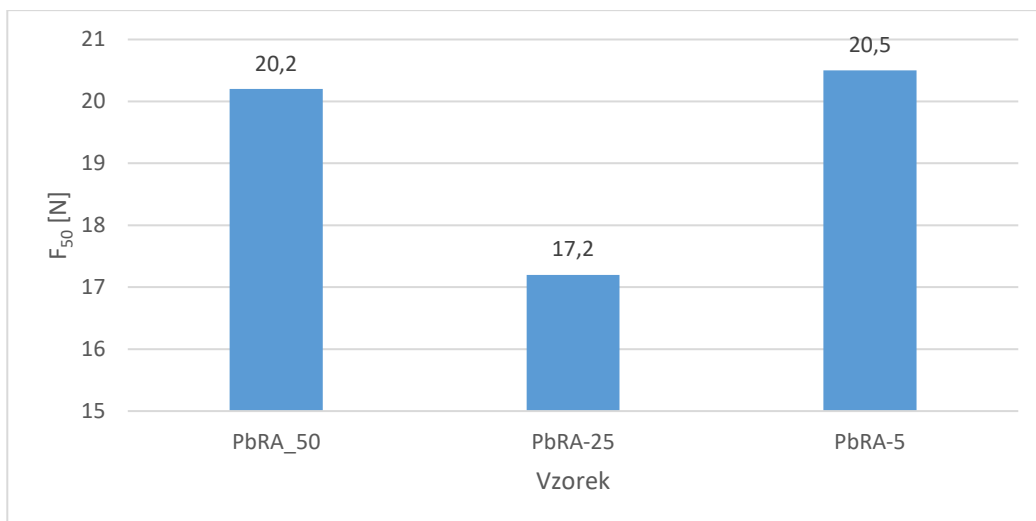
V této kapitole jsou uvedena vyhodnocení jednotlivých měření, ze kterých budou určeny závislosti ovlivňující výbušinářské parametry slože. Nejdříve bude uveden vliv granulometrie. Poté bude popsán vliv stechiometrie, a nakonec vliv kationtu v palivu.

4.1 Vliv granulometrie

Vliv granulometrie bude nejprve vyhodnocen na citlivosti ke tření. Vyhodnocené výsledky jsou uvedeny na obrázku číslo 8 pro vzorky PbFCNA a na obrázku číslo 9 pro vzorky PbRA. Jak lze z tohoto grafu vyčíst, pro vzorky PbFCNA se projevuje závislost, kdy se zmenšující se velikostí částic oxidličovadla se zvyšuje citlivost ke tření. Nejvyšší citlivosti bylo dosaženo při velikosti částic 5 μm .



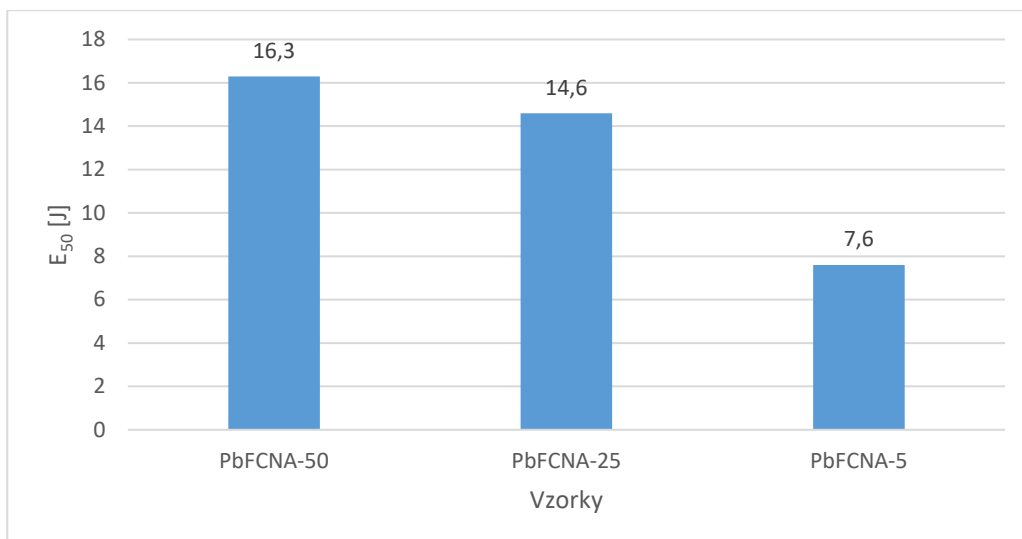
Obrázek číslo 8. Graf znázorňující závislost citlivosti ke tření na granulometrii PbFCNA.



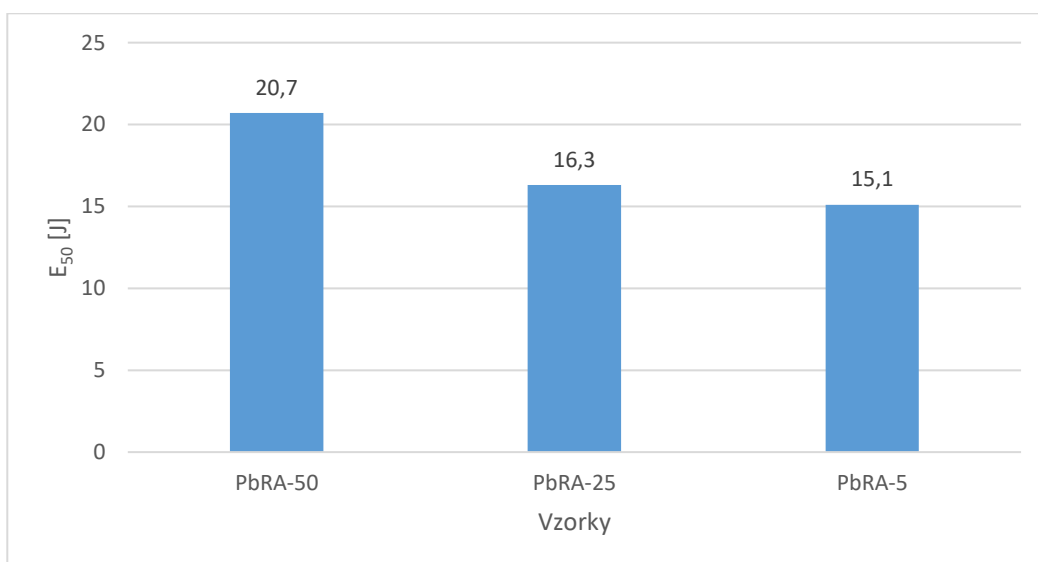
Obrázek číslo 9. Graf znázorňující závislost citlivost ke tření na granulometrii-PbRA.

Pro vzorky PbRA je z tohoto grafu vidět, že zde není jednoznačná závislost citlivosti na velikosti částic. Nejvyšší citlivost vykazoval vzorek s velikostí částic 25 μm . Vzorek, ve kterém byla použita velikost částic okysličovadla 5 μm vykazoval citlivost srovnatelnou se vzorkem, ve kterém byla použita velikost 50 μm .

Citlivost k nárazu vykazovala pro obě paliva podobnou závislost, a to že s klesající granulometrií okysličovadla se zvyšovala citlivost vzorků. Tato závislost je vyobrazena pomocí grafu na obrázku číslo 10 pro PbFCNA a na obrázku číslo 11 pro PbRA. Tato závislost pro vzorky PbRA není tak výrazná jako pro vzorky PbFCNA a difference mezi velikostí částic 25 a 5 μm je minimální.



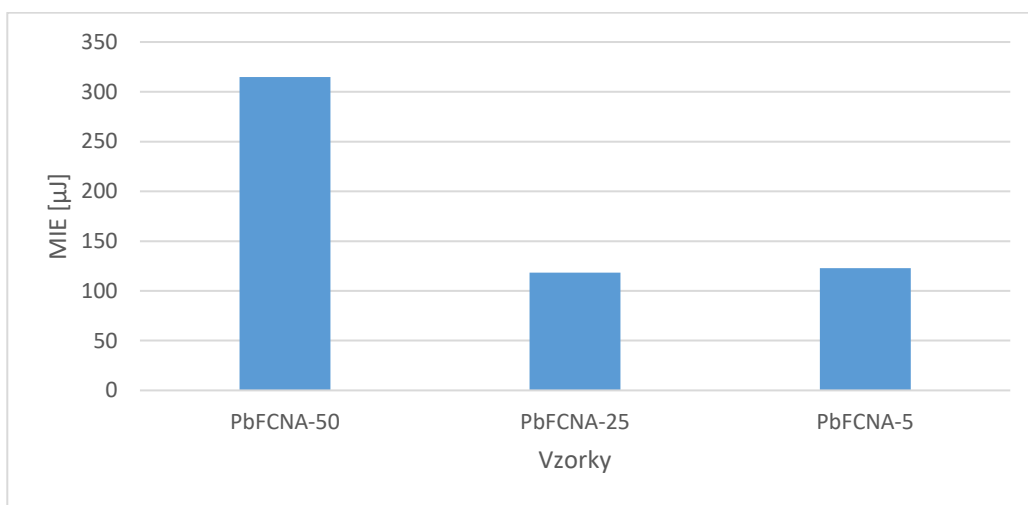
Obrázek číslo 10. Graf znázorňující závislost citlivosti k nárazu na granulometrii-PbFCN.



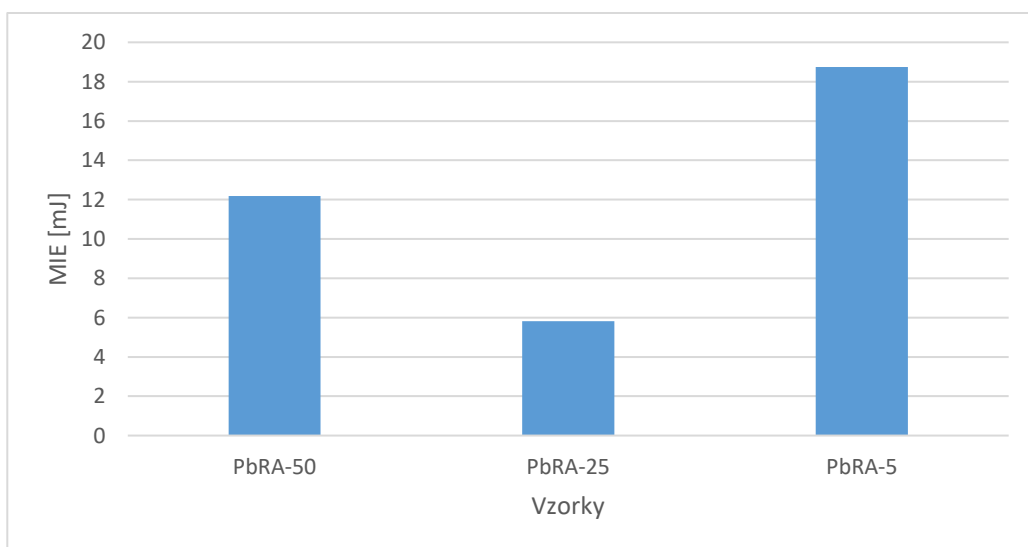
Obrázek číslo 11. Graf znázorňující závislost citlivosti k nárazu na granulometrii-PbR.

Citlivost k elektrostatické jiskře je opětovně rozdělena podle toho, jestli se jedná o vzorky PbFCNA nebo PbRA. Pokud se jedná o vzorky složí první zmíněné látky, tak tyto vzorky vykazovaly závislost. Pokud se zmenšuje velikost částic okysličovadla zvyšuje se citlivost k elektrostatické jiskře. Největší změna citlivosti byla mezi vzorky obsahující 50 a 25 mikronový chloristan draselný. Citlivosti vzorků obsahující 25 a 5 mikronový chloristan byla na stejné úrovni. Toto chování můžeme vysvětlit tak, že kromě měnící se homogenity se mění

i specifický povrch vzorku. Toto může být i důvod proč vzorek s granulometrií 5 μm vykazoval stejnou citlivost jako vzorek s granulometrií 25 μm . Pro získání 5 μm chloristanu draselného byla použita odlišná technologie mletí, která nemusí poskytovat výrazně vyšší specifický povrch chloristanu. Citlivosti jsou vyjádřeny grafem, který je zobrazen na obrázku číslo 12. Citlivosti vzorků PbRA nevykazovaly jednoznačnou závislost. Nejdříve se citlivost zvyšovala, a to od vzorku obsahující 50 mikronový chloristan k vzorku obsahující 25 mikronový chloristan. Citlivosti vzorku obsahující 5 mikronový chloristan, zde citlivost významně klesala. Citlivosti jsou uvedeny v grafu, který je zobrazen na obrázku číslo 13.

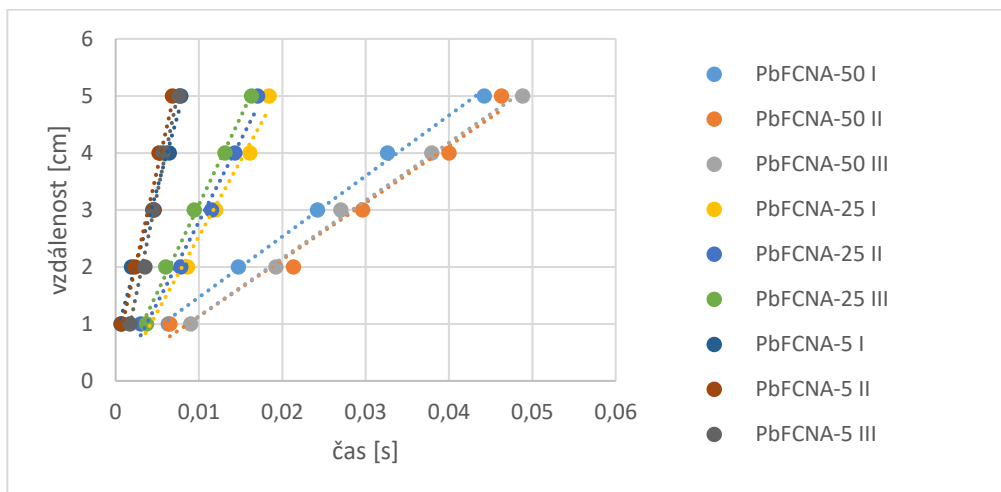


Obrázek číslo 12. Graf závislosti citlivosti ESD na granulometrii – ferrokyanid.

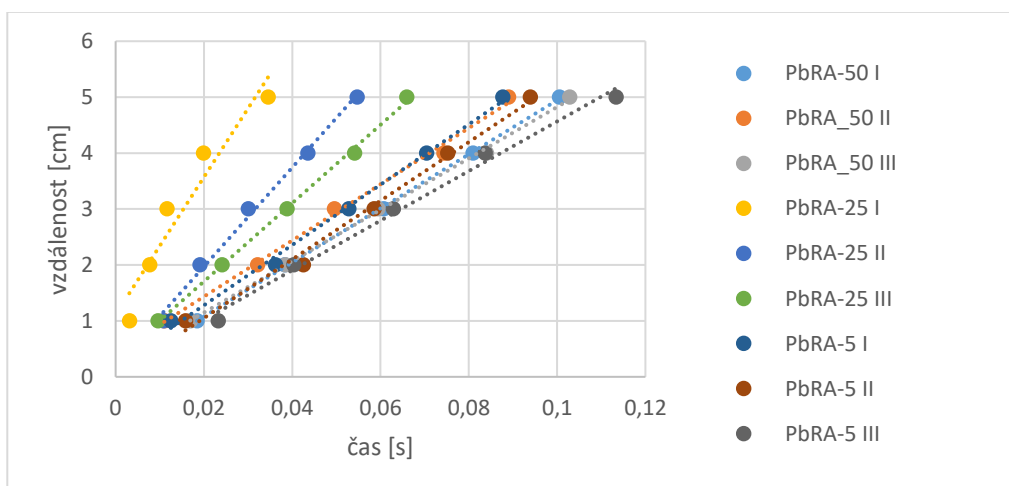


Obrázek číslo 13. Graf znázorňující závislost citlivosti ESD na granulometrii – rhodanid.

Výsledky rychlosti hoření jsou uvedeny na obrázku číslo 14. pro vzorky PbFCNA a číslo 15. pro PbRA.



Obrázek číslo 14. Rychlost hoření pro slože ferrokyanidu olova.



Obrázek číslo 15. Rychlost hoření pro slože rhodanidu olova.

PbFCNA slože opět vykazovaly jednoznačnou závislost rychlosti hoření na velikosti částic chloristanu draselného. Při použití menších částic okysličovadla se výrazně zvýšila rychlost hoření, jak je vidět v grafu výše. Pro 50 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 1,1 m/s s STD 0,2. Pro 25 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 3 m/s s STD 0,7. Pro 5 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 8,1 m/s s STD 3,7. Rhodanidové slože vykazovaly nejednoznačnou závislost na velikosti částic chloristanu. Zde nejvyšší rychlosti dosahovaly slože, ve kterých bylo použito 25 μm chloristanu draselného. Při použití

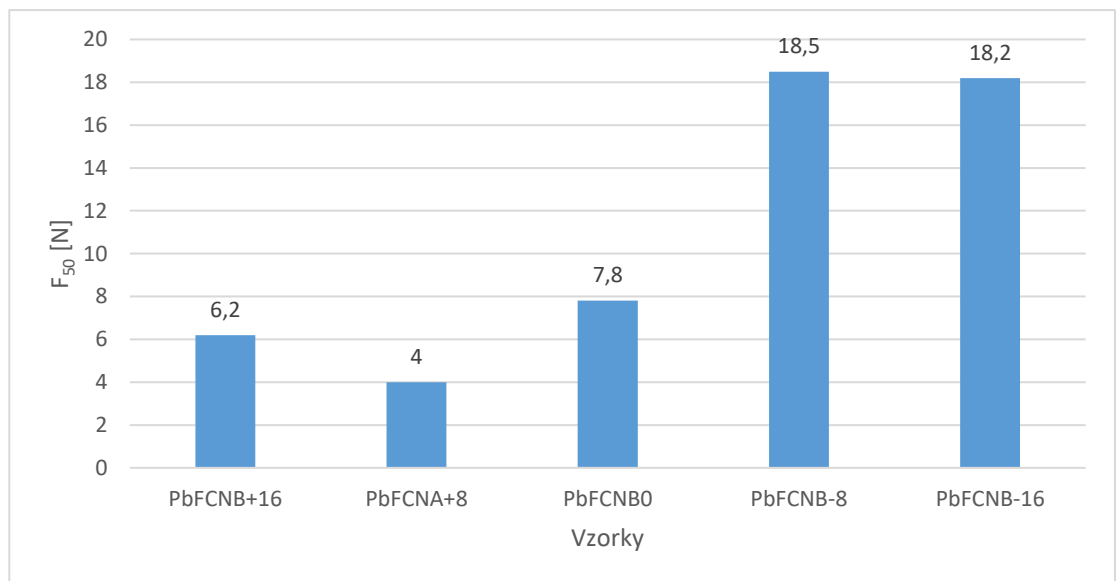
menší granulometrie okysličovadla se rychlost hoření sníží na úroveň složí s 50 μm okysličovadlem. Pro 50 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 0,5 m/s s STD 0,1. Pro 25 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 1,2 m/s s STD 0,4. Pro 5 μm chloristan byla naměřena průměrná rychlost 0,5 m/s s STD 0,1.

Výsledky tepelné stability měřené pomocí DTA vykazují tyto závěry. Slože PbFCNA nevykazovaly žádnou zásadní změnu ve své tepelné stabilitě. Jediná změna, co byla zaznamenána u těchto složí, byla změna v rychlosti reakce. Podobné chování vykazovaly i slože PbRA. U těchto vzorků je vidět změna pro granulometrii 25 mikronu. Tento vzorek vykazoval nižší teplotu začátku reakce. Ovšem u menší granulometrie, tedy 5 mikronu je teplota začátku reakce při 420 °C. Dá se předpokládat, že se jedná o anomálii zapříčiněnou například nehomogenitou odebraného vzorku.

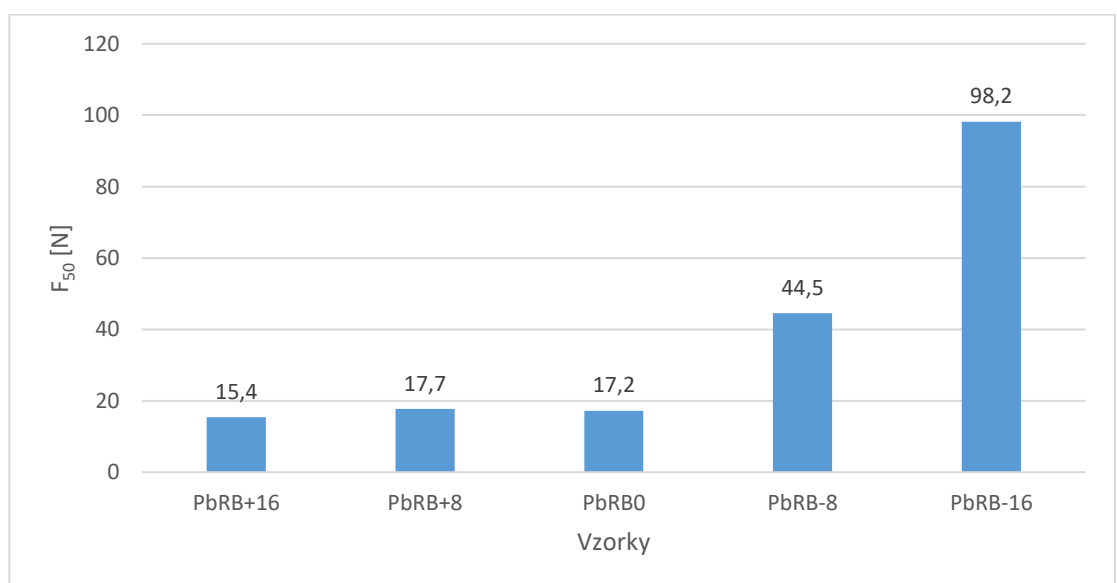
Z těchto výsledků lze vyvodit závěr, že výbušinářské parametry slože jsou závislé na velikosti částic okysličovadla. Nezáleží ovšem jenom na velikosti částic okysličovadla, ale i na velikosti částic paliva a vzájemné vhodné velikosti, která zajistí dostatečnou homogenitu. Nemusí jednoznačně platit, že se zmenšující se velikostí částic okysličovadla se bude zvyšovat citlivost a reaktivita slože. Jak lze vidět z výsledků pro Rhodanidovou slož, okysličovadlo s nejmenší granulometrií nevykazuje nejvyšší citlivost a reaktivitu. Vhodná velikost částic chloristanu draselného pro homogenizaci s $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ je 5 μm . Vhodná velikost chloristanu draselného pro homogenizaci s $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ je 25 μm . Tato granulometrie okysličovadla vykazuje nejlepší výsledky homogenizace pyrotechnické slože, kdy toto tvrzení podporují i snímky z SEM, které byly uvedeny v kapitole o homogenizaci.

4.2 Vliv stechiometrie

Nyní budou uvedeny vyhodnocené výsledky a závislost vlivu výbušinářských parametrů na poměru jednotlivých komponent. Nejprve bude uvedena citlivost ke tření. Jak je vidět na obrázku číslo 16 pro PbFCNB a na obrázku číslo 17 pro PbRB. Tyto grafy popisují závislost citlivosti tření na stechiometrii, s klesajícím obsahem paliva pod stechiometrii, klesá i citlivost, jak pro vzorky PbFCNB, tak i pro PbRB. Rozdíl mezi vzorkem PbFCNB-8 a PbFCNB-16 byl minimální a můžeme tedy tvrdit, že tyto vzorky byly stejně citlivé. Naopak vzorky s přebytkem paliva vykazovaly nepatrně vyšší citlivost, než slož stechiometrická.



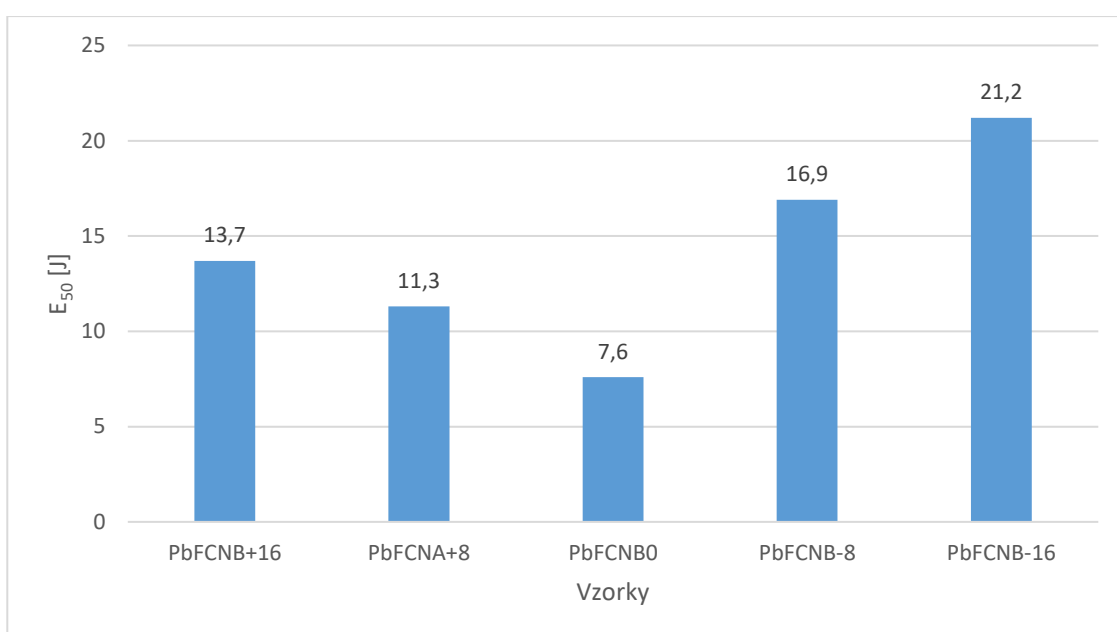
Obrázek číslo 16. Graf závislosti citlivosti na poměru složek slože-PbFCN.



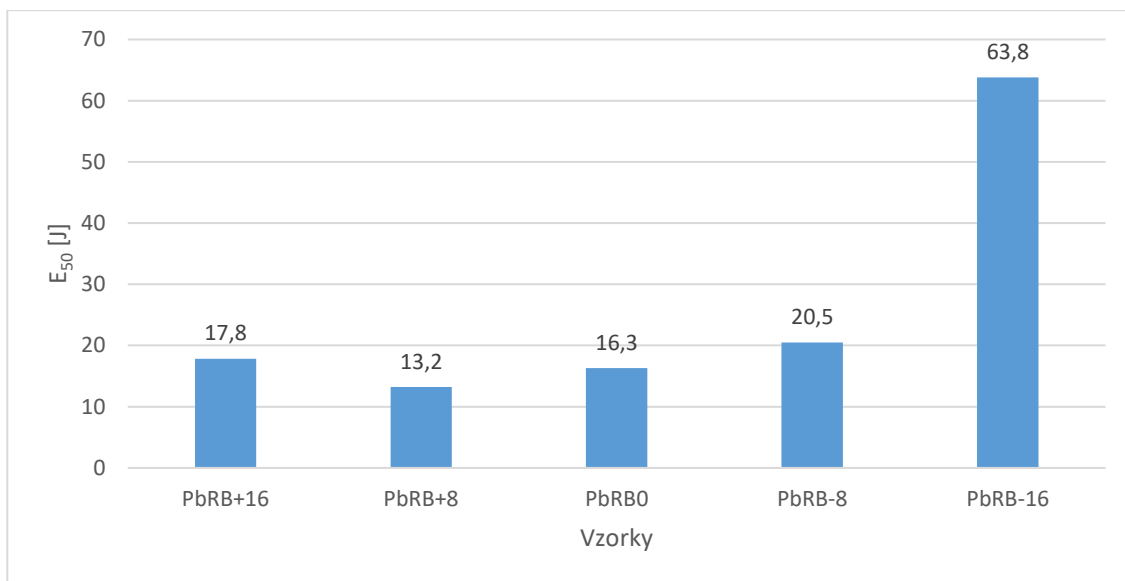
Obrázek číslo 17. Graf závislosti citlivosti na poměru složek slože-PbR.

Slož PbRB vykazovala podobnou závislost citlivosti ke tření na poměru složek jako vzorky PbFCNB. Jak můžeme vidět v grafu nadbytek paliva ve složi oproti stechiometrii nevykazovala zvýšení citlivosti ke tření, zato snížení obsahu paliva se projevila výrazným snížením citlivosti ke tření.

Citlivost k nárazu pro PbFCNB vykazovala zřetelnou závislost na stechiometrii. Tato závislost je vyobrazena na obrázku číslo 18. Nejcitlivější vzorek byl vzorek stechiometrický. Vzorky s přebytkem i deficitem paliva oproti stechiometrii vykazovaly menší citlivost k nárazu. Ovšem pro nadbytek paliva nebylo snížení citlivosti, tak výrazné jako pro vzorky s deficitem paliva.



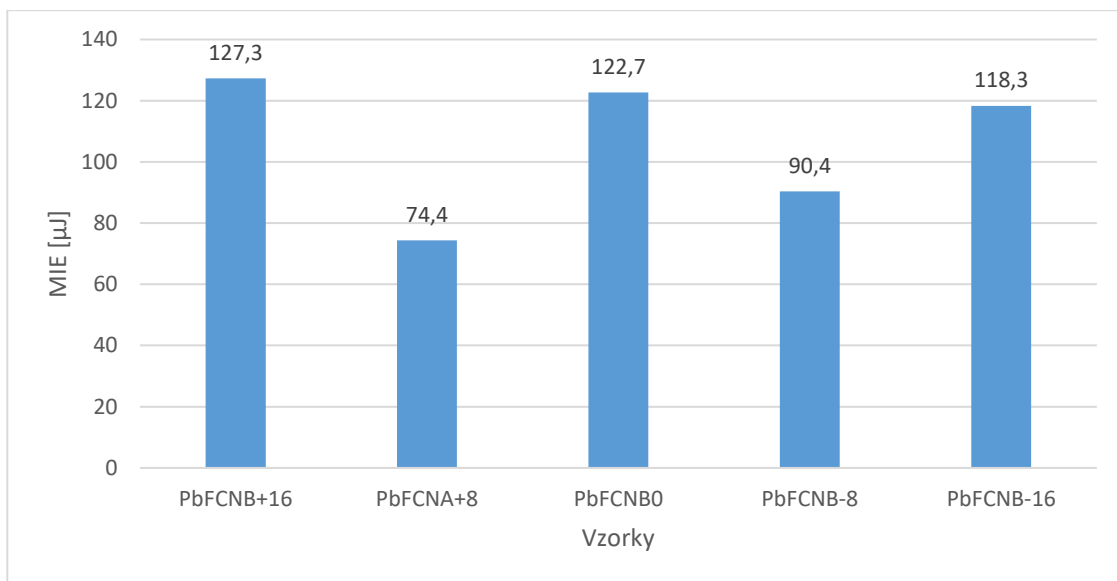
Obrázek číslo 18. Závislost citlivosti k nárazu na stechiometrii-PbFCN.



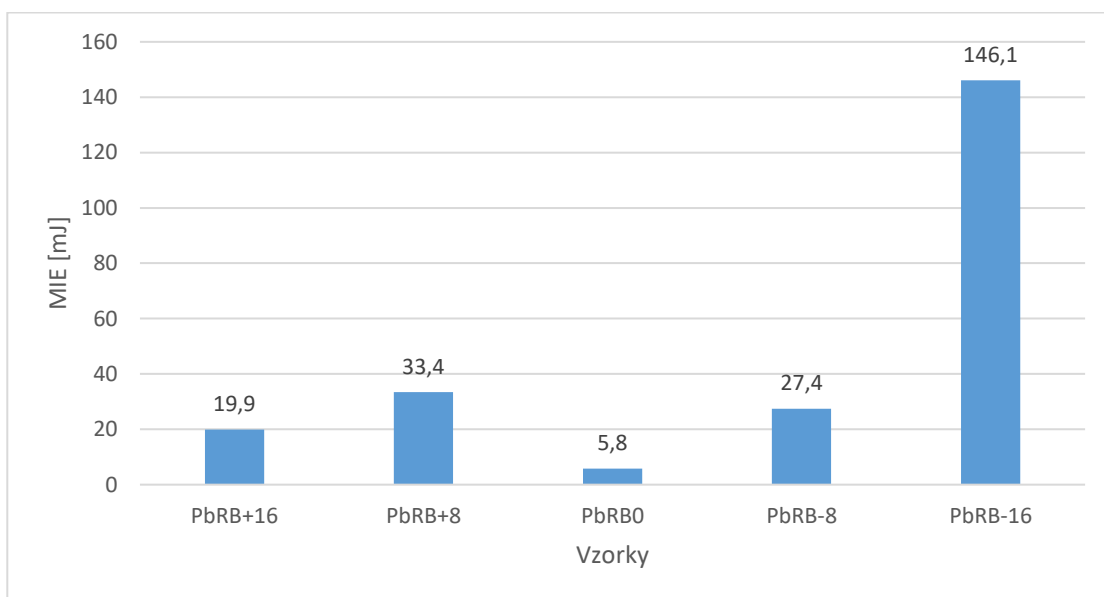
Obrázek číslo 19. Závislost citlivosti k nárazu na stechiometrii-PbR.

Vzorky PbRB vykazovaly v citlivosti k nárazu méně výraznou závislost nežli vzorky PbFCNB. Tato závislost je zobrazena na obrázku číslo 19. Je vidět že slož s 16% hm. nadbytkem okysličovadla vykazovala výrazně sníženou citlivost k nárazu, nežli ostatní vzorky. Ostatní vzorky se pohybují citlivostně v rozmezí od 10 do 20 J, kdy nejcitlivějším vzorkem byl vzorek s 8% hm. nadbytkem paliva. U tohoto vzorku ovšem nejde jednoznačně říci, zda se jedná o vliv stechiometrie nebo o odlišnou homogenitu odebraného vzorku, z důvodu malé difference výsledků citlivosti a z důvodu, že 16% hm. nadbytek citlivostně odpovídal vzorku stechiometrickému. Můžeme tedy spíše říci, že s nadbytkem paliva ve složi nedochází ke změně citlivosti vzorku.

Citlivost k elektrostatické jiskře pro vzorky PbFCNB nevykazovala jednoznačnou závislost na obsahu paliva ve složi. Jak je patrné na obrázku číslo 20 citlivost se pohybuje v rozmezí od 74,4 μ J do 127,3 μ J. Vzorky PbRB taktěž nevykazovaly zřetelnou závislost citlivosti na obsahu paliva, jak je uvedeno na obrázku číslo 21, pouze vzorek s 16% hm. deficitem paliva má značně nižší citlivost k ESD.



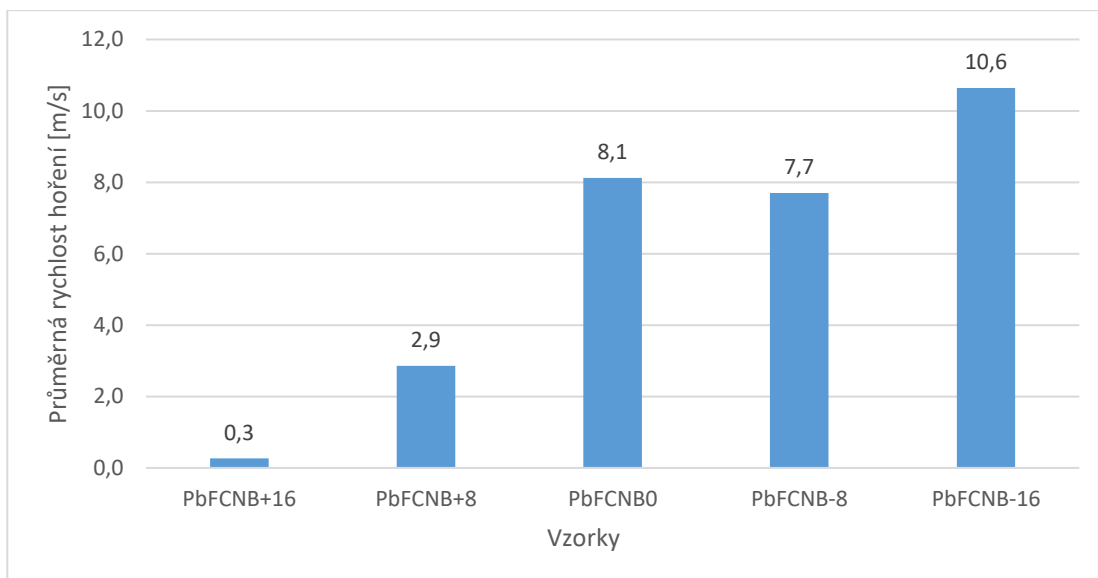
Obrázek číslo 20. Závislost citlivosti k ESD na obsahu paliva-PbFCNB.



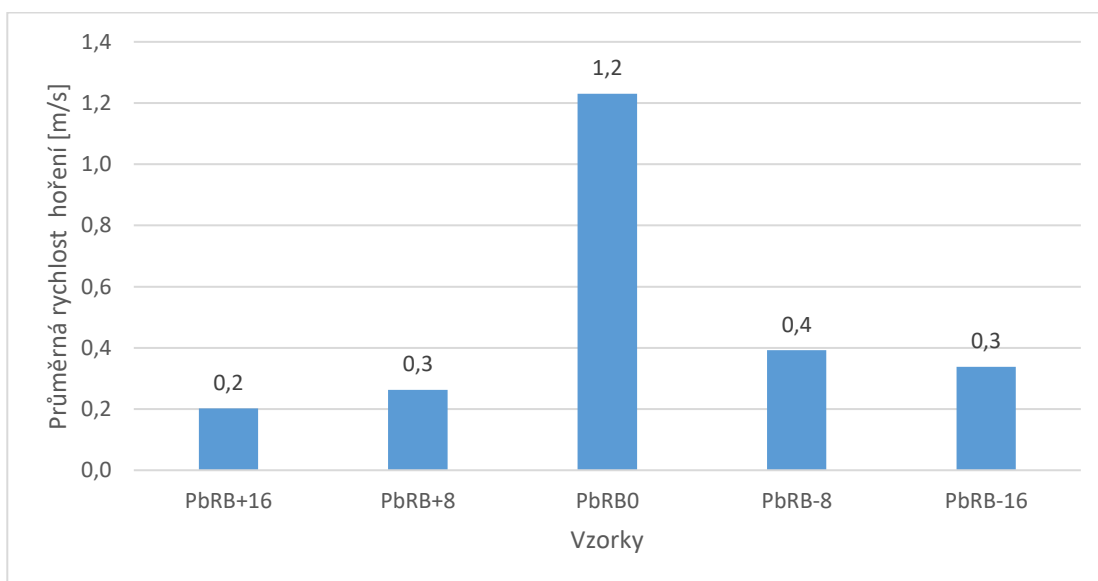
Obrázek číslo 21. Citlivost k ESD na obsahu paliva-PbRB.

Jak je vidět ze závislostí vyjádřené v grafech výše, poměr jednotlivých komponent nemá takový vliv na citlivost k elektrostatickému výboji jako vliv granulometrie.

Vyhodnocené výsledky rychlosti hoření jsou uvedeny na obrázku číslo 22 pro PbFCNB a na obrázku číslo 23 pro PbRB. Z důvodu velkého množství dat byl graf zpracován jako sloupcový a byla v něm použita průměrná hodnota rychlosti pro každý vzorek.



Obrázek číslo 22. Závislost rychlosti hoření na obsahu paliva-PbFCNB.



Obrázek číslo 23. Závislost rychlosti hoření na obsahu paliva-PbRB.

Jak lze vidět v grafu oba vzorky, jak PbFCNB, tak i PbRB se chovají odlišně. Zatímco pro vzorky PbFCNB platí, že se zvyšujícím se deficitem paliva ve složi se zvyšovala rychlost hoření. Toto může být způsobeno změnou obsahu zplodin. Reakční produkt PbCO_3 se za teploty $315\text{ }^\circ\text{C}$ rozpadá na PbO a CO_2 a spotřebovává teplo z hoření složy. Z tohoto důvodu se domnívám, že lehký deficit paliva zvyšuje rychlost hoření. Kdežto vzorky PbRB vykazují striktně závislost na stechiometrii. Jakékoli odchýlení od stechiometrie zřetelně snižuje rychlost hoření.

Výsledky tepelné stability měřené pomocí DTA nevykazovaly pro vzorky PbFCNB žádnou závislost na obsahu paliva. Počátek reakce složí byl při 340 °C a maximum píku při 360 °C, ať se jednalo o slože s přebytkem či deficitem paliva. Vzorky PbRB vykazovaly slabou závislost tepelné stability na obsahu paliva. Počátek reakce není ovlivněn a pohybuje se v rozmezí 380 - 400 °C, avšak teplota maxima píku je slabě ovlivnitelná a pro stechiometrii leží nejnižše. Odchýlení od stechiometrie, ať ve smyslu přebytku, či deficitu paliva, se projeví zvýšením teploty maxima píku. Široké rozmezí pro teplotu počátku vzorků PbRB se může vysvětlit nedostatečnou homogenitou odebíraných vzorků.

Z těchto výsledků lze vyvodit tyto závěry. Vliv stechiometrie se u každého měření projevuje odlišně.

Citlivost ke tření a nárazu je ovlivnitelná obsahem paliva ve složi, a to tak, že při stechiometrii nebo přebytku paliva oproti stechiometrii jsou slože citlivější nežli slože s deficitem paliva. Toto chování by se dalo vysvětlit tím, že palivo má vyšší měrnou tepelnou kapacitu nežli okysličovadlo.

Citlivost k elektrostatickému výboji není obsahem paliva ve složi ovlivnitelná. Pro citlivost k ESD je tedy zásadnější specifický povrch částic, přes který prochází elektrický výboj nežli poměr jednotlivých komponent. Tepelná stabilita složí také není ovlivnitelná obsahem paliva a reakce začíná při rozkladu paliva. Palivo vykazuje dobrou tepelnou stabilitu do 320 °C.

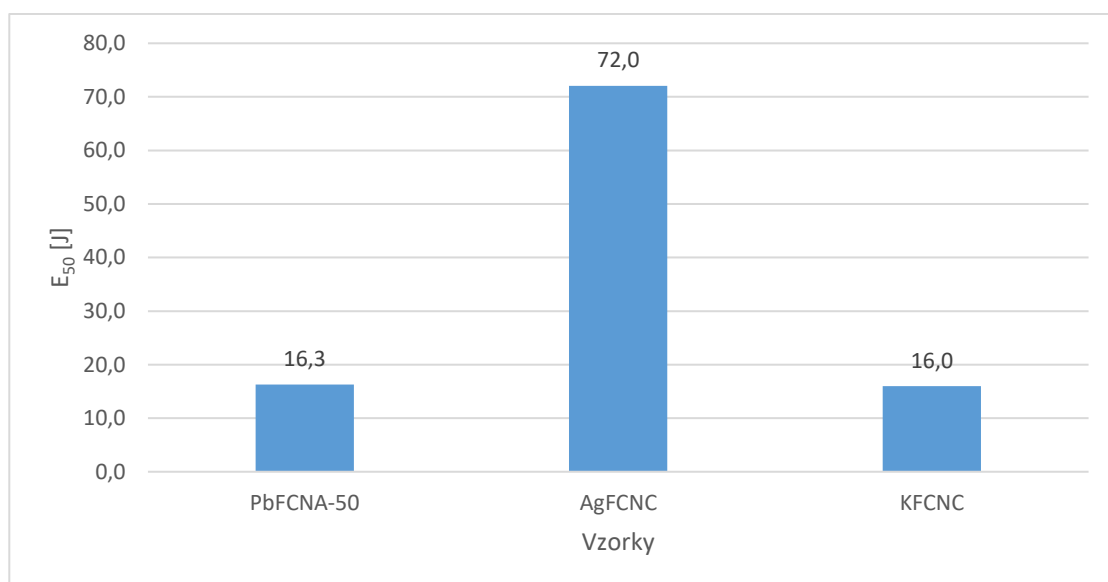
Rychlost hoření vykazuje ovlivnitelnost pomocí obsahu paliva, ale závislost je přesně obrácená nežli u citlivosti k mechanickým podnětům. Abych byl přesný vzorky PbRB vykazují nejvyšší rychlost hoření při stechiometrickém poměru komponent. Jakékoli odchýlení od stechiometrie vede k snížení rychlosti hoření. Vzorky PbFCNB vykazují vyšší rychlosti při deficitu paliva, nežli při stechiometrickém poměru či přebytku paliva. Jak již bylo uvedeno výše domnívám se, že tato závislost souvisí s termochemií slože. Chloristan draselný má rozkladné teplo slabě kladné a PbCO_3 jako produkt reakce se dále při teplotě 315 °C rozkládá na CO_2 a PbO , k čemuž potřebuje teplo. Předpokládám tedy, že PbCO_3 funguje jako chladiivo a jeho přebytek ve spalinách snižuje rychlost hoření. K potvrzení této domněnky by bylo potřeba chemické analýzy produktů hoření a termochemický rozbor reakcí jednotlivých obsahů paliva ve složi, což do této práce nebylo zakomponováno.

4.3 Vliv kationtu paliva

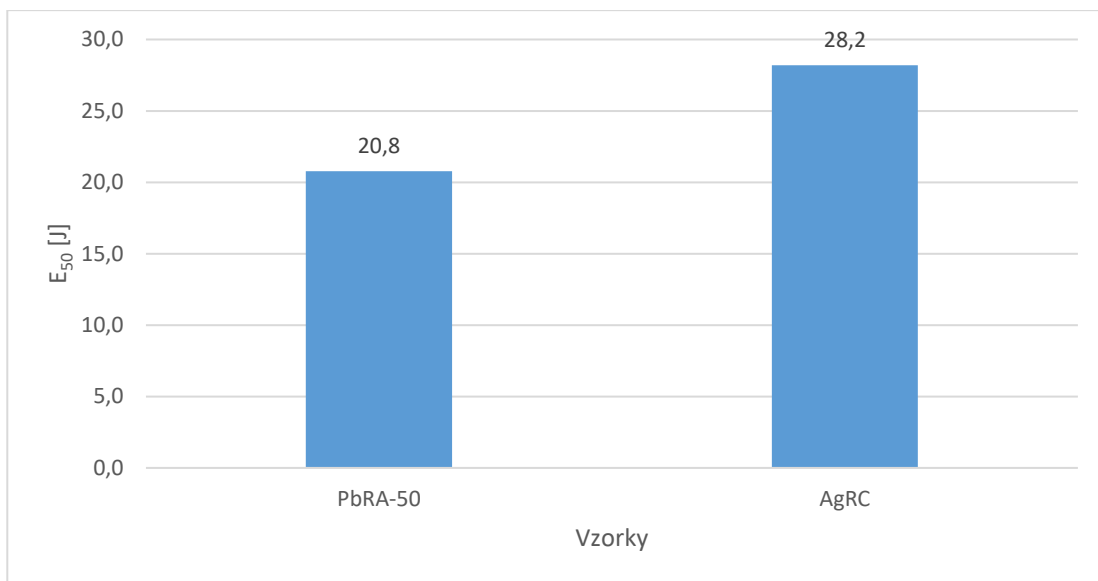
Nyní budou popsány vyhodnocené výsledky a závislost vlivu kationtu obsaženého v palivu na výbušinářské parametry slože.

Při měření citlivosti ke tření vykazoval vzorek KFCNC srovnatelnou citlivost jako vzorek PbFCNA-50. Stříbrné analogy vykazovaly značnou necitlivost a reagovaly na podněty až při zatížení 351 N, což je hranice měřitelnosti na dané aparatuře. Pozitivní reakce byly velmi slabé a nevýrazné. Celkově by se daly vzorky AgFCNC a AgRC jako necitlivé ke tření.

U citlivosti k nárazu vykazoval vzorek KFCNC citlivost srovnatelnou s olověným analogem. Vzorek AgFCNC vykazoval výrazně nižší citlivost než olověný a draselný analog. Vzorek AgRC vykazoval nižší citlivost než olověný analog. Stříbrné kationty tedy vykazují nižší citlivost, než u nich bylo předpokládáno. Graf výsledků je na obrázku číslo 24 pro ferrokyanidy a na obrázku číslo 25 pro rhodanidy.



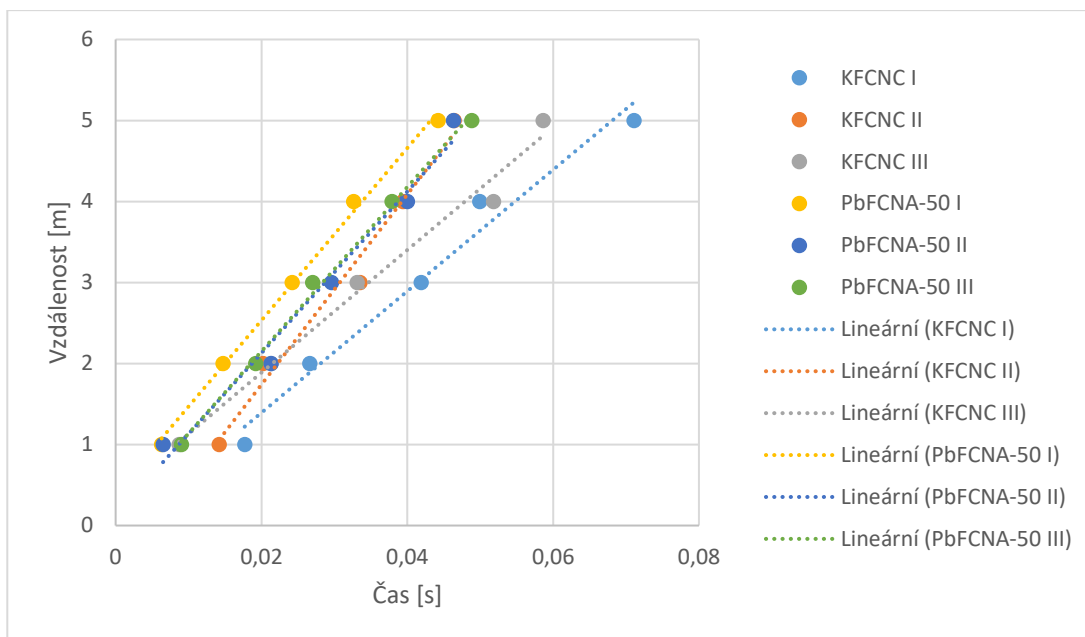
Obrázek číslo 24. Vliv kationtu na citlivost k nárazu-ferrokyanid.



Obrázek číslo 25. Vliv kationtu na citlivost k nárazu-rhodanid.

Citlivost k elektrostatické jiskře vykazovala podobnou závislost jako předchozí měření. Tedy draselná sůl vykazovala srovnatelnou citlivost k ESD jako olověný analog. AgFCNC vykazoval řádově nižší citlivost k elektrostatické jiskře, která byla 72 mJ. AgRC vykazoval také nižší citlivost, nežli olověný analog a to 32 mJ.

Rychlost hoření byla u vzorku KFCNC přijatelně stejná jako u vzorku PbFCNA-50, což je zobrazeno na obrázku číslo 26. Průměrná naměřená hodnota rychlosti byla 0,1 m/s s STD 0,3. Draselný analog ovšem nevykazoval takovou linearitu rychlosti hoření a tzv. pulzoval. Toto chování bylo způsobeno nedostatečnou homogenitou složky. Tento jev byl pozorován i na videu.



Obrázek číslo 26. Rychlost hoření draselného vzorku v porovnání s olověným.

AgFCNC i AgRC nevykazovaly měřitelnou rychlost hoření z důvodu, samovolného zhášení složky. Proto nebyly rychlosti hoření u těchto vzorků vyhodnoceny.

Tepelná stabilita vykazovala opačnou závislost než předchozí měření citlivosti. Draselná sůl hexakvanoželeznatanu vykazovala stejnou tepelnou stabilitu jako olověný analog. AgRC vykazovala výrazně nižší tepelnou stabilitu a začínala se rozkládat již při 256 °C. Vzorek AgFCN vykazoval nižší počátek reakce při 229 °C, v porovnání s ostatními vzorky.

Z vlivu kationtu plyne tento závěr. Draselný kationt vykazuje stejné výbušnářské parametry jako olověný kationt. Jelikož použitý hexakvanoželeznatan draselný byl ve formě trihydrátu, dá se předpokládat, že například rychlost hoření by se mohla zvýšit, při použití bezvodé formy. Stříbrný kationt vykazoval sníženou citlivost a reaktivitu. Z nasbíraných dat nelze jednoznačně určit závislost vlivu kationtu na výbušnářské parametry složky.

5. Závěr

Cílem práce bylo provést literární rešerši zaměřenou na pyrotechnické slože obsahující soli thiokyanatanu nebo hexakynoželeznanu. Z těchto dat byly následně navrženy slože, na kterých byl ověřen vliv granulometrie okysličovadla, stechiometrie kompozice a druhu kationtu. Výsledky měření prokazují vliv všech tří kategorií zmíněných výše. Vliv granulometrie je důležitý pro dosažení dostatečné homogenity, která ovlivnila všechny námi měřené parametry. Závěry vlivu stechiometrie nejsou tak jednoznačné, a to z toho důvodu, že lze měření rozdělit do kategorie podle toho, jak bylo stechiometrií ovlivněno.

Citlivost k mechanickým podnětům vykazovala klesající závislost citlivosti s klesajícím obsahem paliva ve složi pro vzorky s deficitem paliva. Vzorky stechiometrické či s nadbytkem paliva vykazovaly citlivost srovnatelnou.

Rychlost hoření vykazovala dvě odlišné závislosti, a to pro vzorky hexakynoželeznanu a thiokyanatanu. Hexakynoželeznan olovnatý vykazoval opačnou závislost než u citlivosti k mechanickým podnětům. Se snižujícím se obsahem paliva se zvyšovala rychlost hoření. Thiokyanatan vykazoval snížení rychlosti při jakémkoli odchýlení od stechiometrie.

Jako poslední kategorií jsou měření, která nebyla obsahem paliva ovlivněna, a jsou to ESD a DTA.

Jak tedy výsledky dokazují tyto slože jde ovlivnit granulometrií či stechiometrií v případě citlivostí. A je možné tedy připravit slož potřebné manipulační bezpečnosti, ale se zachováním tepelné stability, která není ovlivněna granulometrií ani stechiometrií.

Thiokyanatan olovnatý vykazoval větší manipulační bezpečnost než hexakynoželeznan olovnatý, který byl mnohem méně předvídatelný.

Vliv kationtu také vykazoval závislost, ovšem z důvodu nedostatku dat nelze jednoznačně tuto závislost vysvětlit. Avšak v této kapitole bylo ověřeno, že i slože s jiným kationtem jsou schopny reagovat a byl nalezen kationt pro hexakynoželeznan, v podobě draslíku se stejnými výbušinářskými parametry jako olověný analog.

Cíle práce se podařilo splnit.

Další postup se může ubírat několika směry, a to buď nasbíráním více dat pro určení závislosti vlivu kationtu, včetně směsných kationtů hexakynoželeznatanů nebo určit druhy katalýzy a její vliv na výbušinářské parametry slože. Další lze uvést ověření vlivu okysličovadla na výbušinářské parametry. Jako poslední můžeme uvést stanovení „balistických“ parametrů, z důvodu že slože projevovaly tlakovou závislost na rychlosti hoření.

6. Literatura

1. Pelikán, Vojtěch; *Hoření pyrotechnických složí – výukové materiály*; Univerzita Pardubice; 2017-05-11.
2. Hinshaw, Jerald C.; Doll, Daniel W.; Blau, Reed J.; Lund, Gary K.; Trask Britt; *Metal complexes for use as gas generants*; US 2005/0067074A1; 2005-3-31.
3. Halvorson, Halvor; *Improved explosive compound*; US 43021; 1864-6-7.
4. Mortimer, Roger j.; Rosseinsky, David R.; *Journal of the Chemical Society*; Dalton transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999); 1984; p. 2059-2062.
5. Kuyper, J.; Boxhoorn, G.; *Journal of Catalysis*; 1987; vol. 105; p. 163-174.
6. Willard M. St. John, Jr., Waco, Tex.; Phillips petroleum company; *Solid composite propellants with burning rate catalyst*; US 2941352; 1960-6-21.
7. [Editoři encyklopedie Britannica; Encyklopedie Britannica \(online\); Prussian blue – pigment; dostupné na: https://www.britannica.com/technology/Prussian-blue#ref285765; 2017-12-13.](https://www.britannica.com/technology/Prussian-blue#ref285765;2017-12-13)
8. Taylor, Thomas; Blasting and company; *Improved explosive compound for use in fire-arms*; US 97566; 1869-12-19.
9. O'Brien, James F.; *Explosive*; US 1028950; 1912-6-11.
10. Fronabarger, John W.; Unidynamics/Phoenix, Inc; *Igniter composition comprising a perchlorate and potassium hexacyano cobaltate III*; US 3793100; 1974-2-19.
11. Coodly, Ramaswamy P.; Christiana, Pa.; Breed automotive technology, Inc; *Primary/detonator compositions suitable for use in aluminum cups*; US 5019192; 1991-5-28.
12. Coodly, Ramaswamy P.; Christiana, Pa.; Breed automotive technology, Inc; *Primary/detonator compositions suitable for use in copper cups*; US 5015311; 1991-5-14
13. Deshmukh, S. M.; Ghatak, C.K.; Arya, P.R.; Somayajulu, A.; Subhananda Rao; *Electrothermal response and functional characteristics of barium ferrocyanide-based squibs*; Journal of energetic materials; vol. 24:4; p. 321-331; 2006.
14. Durgapal, U. C.; Gawande, N. M.; *Studies on lead ferrocyanide-potassium chlorate pyrotechnic systém*; twenty-second international pyrotechnics seminar; IIT research institute; Fort collins colorado; 1996-6.
15. Gil, D. M.; Avila, M.; Reguera, E.; Pagola, S.; Gomez, M. I.; Carbonio, R. E.; *Lead hexacyanoferrate (II) tetrahydrate: Crystal structure, FTIR spectroscopy and thermal decomposition studies*; Polyhedron; vol. 33; p. 450-455; 2012.
16. Nesveda, Jiří; Sellier a Bellot; *Speciální paliva vhodná pro pyrotechnické směsi emitující v blízké IR oblasti*; CZ 2011839A3; 2011-12-19.
17. Kowalick, J. F.; Frankford arsenal; *Pyrotechnic delay devices for low energy detonating cord systém*; Unclassified AD 438910; 1964-4.
18. Rechel, E. R.; Frankford arsenal; *small arms primers*; Unclassified AD 223114; 1932-3.

19. Gorzynski, C. S. Jr; Maycock, J. N.; Martin Marietta Laboratories; *Explosives and pyrotechnic propellants for use in long term deep space missions*; Journal of spacecraft and rockets; vol. 11; No. 4; p. 211-212; 1974.
20. Duguet, J.; ETAT francais represente, Parl Le delegue pour L'Armement; *Priming composition which is sensitive to percussion and a method for preparing it*; US 4566921; 1986-1-28.
21. Seeger, D. E.; Breed automotive technology; *Autoignition system for airbag inflator*; US 5750922; 1998-5-12.
22. Tanaka, S.; Hosokawa, R.; Tokudome, S.; Hori, K.; Saito, H.; Watanabe, M.; Esashi, M.; *MEMS-based solid propellant rocket array thruster with electrical feedthroughs*; Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci.; vol. 46; No. 151; p. 47-51; 2003.
23. Pinheiro, A. P. M.; Instituto Tecnológico de Aeronautica, Campo Montenegro, Sao Jose dos Campos, SP-Brasil; *Composicao pirotecnica utilizada em pontes eletricas de eletropirotecnicos*; Disertační práce; 2002.
24. ČOS 137601. *organizace a metody schvalování způsobilosti výbušnin pro vojenské účely , 7.15 stanovení citlivosti ke tření*; 4 vydání. Praha: úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a statní ověřování jakosti, 2018
25. ČOS 137601. *organizace a metody schvalování způsobilosti výbušnin pro vojenské účely , 7.14 stanovení citlivosti k nárazu*; 4 vydání. Praha: úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a statní ověřování jakosti, 2018
26. ČOS 137601. *organizace a metody schvalování způsobilosti výbušnin pro vojenské účely , 7.16 stanovení citlivosti k ESD-malá zkouška*; 4 vydání. Praha: úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a statní ověřování jakosti, 2018
27. Mikhailov; gafarov; Yusupov; Russian Journal of General chemistry; vol. 73; nb. 8; p. 1183-1187; 2003.
28. Siebeert, H.; Nuber, B; Jentsch, W.; Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie; vol. 474; 1981.
29. Denisova; Maksimova; Kovyazina; Polyakov; Zainullina; Zhuravlev; Zubkov; Tyutyunnik; Koryakova; Russian Journal of Inorganic Chemistry; vol. 49; nb. 9; p. 1414-1420; 2004.
30. Von Siebert, H.; Nuber B.; Jentsch, W.; *Trigonal kristallisierende Metall(II)-hexacyanoferrate(II) $M_2^{II}[Fe(CN)_6]$* ; Z. anorg. Allg. Chem. 474; p. 96-104; 1981.
31. Gaffar; Abu-El Fadl; Physica B: Condensed Matter; vol. 292; nb. 3-4; p. 221-232; 2000.
32. Gaffar, M. A.; El-Korashy, A.; Abdalla, Atef M.; Almokhtar, M. M.; Physica B: Condensed Matter; vol. 193; p 277-283; 1994.
33. Rock, P. A.; Powell, R. E.; Inorganic Chemistry; vol. 3; p. 1593-1597; 1964.
34. Dragulescu, C.; Tribunescu, P.; Revue de Chimie, Academie de la Republique Populaire Roumaine; vol. 4; p. 25-40; 1959.
35. Barbieri, G. A.; Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, classe di science fisiche, matematiche e naturali, Rendiconti; vol. 11; p. 685; 1930.
36. Duval, C.; Analytica Chimica Acta; vol. 5; p. 506-510; 1951.

37. Bellomo, Athmos; *Formation of copper(II), zinc(II), silver(I) and lead(II) ferrocyanides*; Talanta, Pergamon press; vol. 17; p. 1109-1114; 1970.
38. Cyganski, A.; Jozefowicz, E.; *Chemia Analityczna*; vol. 8; p. 671-678; 1963.
39. Kretzer, G. P.; *Chemische Kristallographie*; Bd. 2; Leipzig; S. 4; 1908.
40. Baudler, M.; Brauer, G.; *Handbuch der praeparativen anorganischen chemie*, 2. Aufl.; Bd. 1; Stuttgart; S. 683; 1960.
41. Lambou, M. G.; Dollear, F. G.; *Oil and Soap*; Chicago; vol. 23; p. 97-101; Journal; 1946.
42. Dyke, Alan M.; Gill, Duncan M.; Harvey, Jeremy N.; Hester, Alison J.; Lloyd-Jones, Guy C.; Munoz, M. Paz; Shepperson, Ian R.; *Angewandte Chemie – International Edition*; vol. 47; nb. 27; p. 5067-5070; 2008.
43. Buessem, W.; Guenther, P.; Tubin, R.; *Zeitschrift fuer physikalische chemie*, Abteilung B: Chemie der elementarprozesse, Aufbau der Materie; vol. 24; p. 3; 1934.
44. Friedrichs, F.; *Z. Anorg. Chem.*; vol. 84; p. 390; 1914.
45. Gans, Peter; Gill, J. Bernard; Fearnley, D. Peter; *Journal of the chemical society, Dalton transaction: Inorganic chemistry*; p. 1708-1713; 1981.
46. Lindqvist, I.; *Acta crystallographica*; vol. 10; p. 29-32; 1957.
47. Evans; Yoffe; *Proceedings of the royal society of london, Series A: mathematical, physical and engineering sciences*; vol. 238; p. 568, 571; 1957.
48. Nakayama, Haruo; *Hydrates of Organic Compounds. VII. The effect of anions on the Formation of Clathrate hydrates of tetrabutylammonium salts*; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; vol. 56; p. 877-880; 1983.
49. *Technometrics*; vol. 36; No. 1; p. 61-71; February 1994.
50. D.J. Finney; *Probit analysis, 3rd ed.*; Cambridge university press; Cambridge; 1971.

Seznam příloh

Příloha 1. Laboratorní přípravy látek.	2
Příloha 2. FTIR spektra připravených látek.	3
Příloha 3. distribuce velikosti částic 25 µm chloristanu draselného.	5
Příloha 4. Distribuce velikosti částic 5 µm chloristanu draselného.	6
Příloha 5. ověření metodiky-citlivost ke tření.	7
Příloha 6. Ověření metodiky-citlivost k nárazu.	10
Příloha 7. Vliv granulometrie-tření.	12
Příloha 8. Vliv granulometrie-náraz.	13
Příloha 9. Vliv granulometrie-DTA.	14
Příloha 10. Vliv stechiometrie-tření.	16
Příloha 11. Vliv stechiometrie-náraz.	17
Příloha 12. Vliv stechiometrie-DTA.	18
Příloha 13. Vliv kationtu-náraz.	21
Příloha 14. Vliv kationtu-DTA.	22

Příloha 1. Laboratorní přípravy látek.

a) $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Bylo naváženo 4,23 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a následně rozpuštěno v 100 ml destilované vody. Dále byl připraven roztok 3,37 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 12,11 g octanu amonného v 250 ml destilované vody. Za stálého míchání byl roztok dusičnanu přikapáván do roztoku hexakynoželeznanu. Ihned po smísení vypadává žlutozelená sraženina, která byla následně odfiltrována a promyta destilovanou vodou. Sraženina byla následně znova rozmíchána v 100 ml destilované vody a byla míchána 10 minut. Následovala filtrace a sušení v sušárně při 110 °C. Bylo získáno 2,72 g $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

b) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$

Bylo naváženo 5,19 g NH_4SCN a rozpuštěno v 7 ml destilované vody. Následovala příprava roztoku dusičnanu, kdy bylo naváženo a rozpuštěno 8,24 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v 25 ml destilované vody. Za stálého míchání byl přikapáván roztok dusičnanu do roztoku thiokyanatanu, kdy okamžitě po smíchání vypadávala bílá sraženina. Produkt byl filtrován a sušen při 110 °C. Bylo získáno 6,7 g $\text{Pb}(\text{SCN})_2$

c) $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

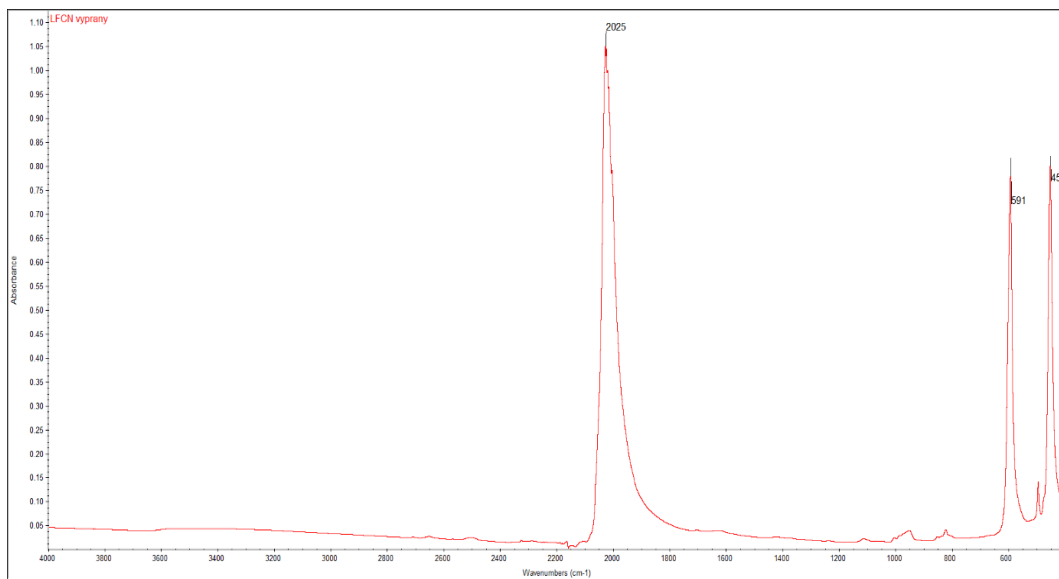
Bylo naváženo 2 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a následně rozpuštěno v 100 ml destilované vody. Dále byl připraven roztok 5 g AgNO_3 v 100 ml destilované vody. Do roztoku hexakynoželeznanu byl přikapán roztok dusičnanu, a to za stálého míchání. Po smíchání vypadávala sraženina produktu. Ta byla odfiltrována a sušena za tmy v exsikátoru. Bylo získáno 2,83 g $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

d) AgSCN

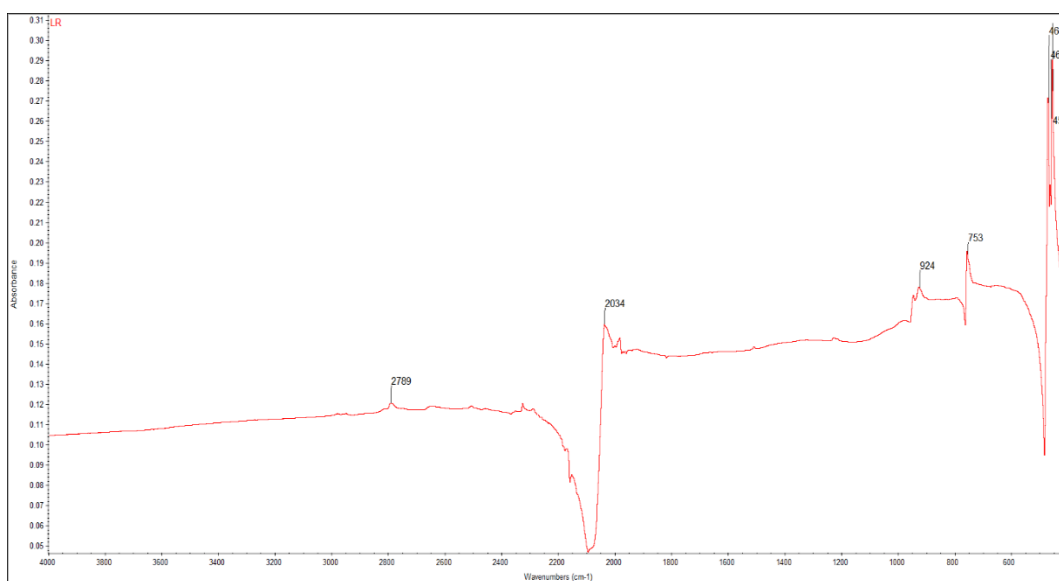
Bylo naváženo 3,8 g NH_4SCN a rozpuštěno v 10 ml destilované vody. Poté bylo naváženo 8,49 g AgNO_3 a rozpuštěno v 10 ml destilované vody. Za stálého míchání byly roztoky smíchány a vznikala bílá sraženina. Produkt byl filtrován a sušen ve tmě v exsikátoru. Bylo získáno 7,67 g AgSCN .

Příloha 2. FTIR spektra připravených látek.

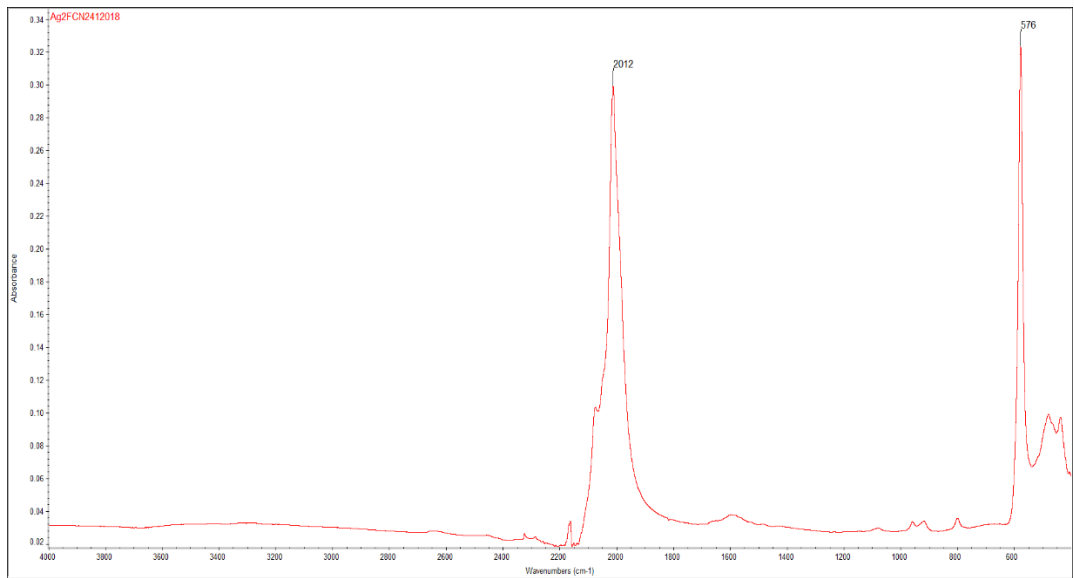
a) $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



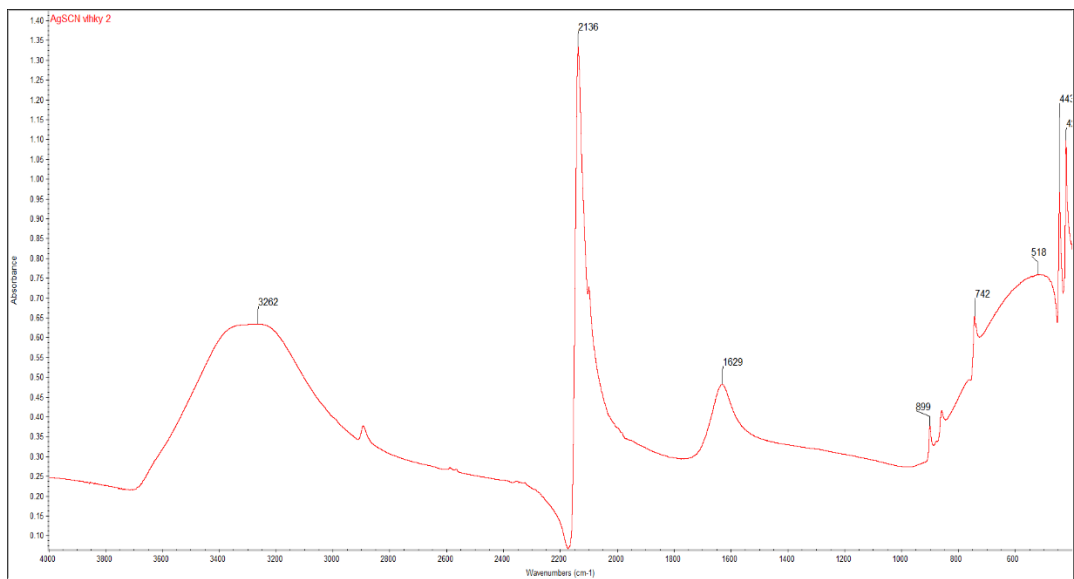
b) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$



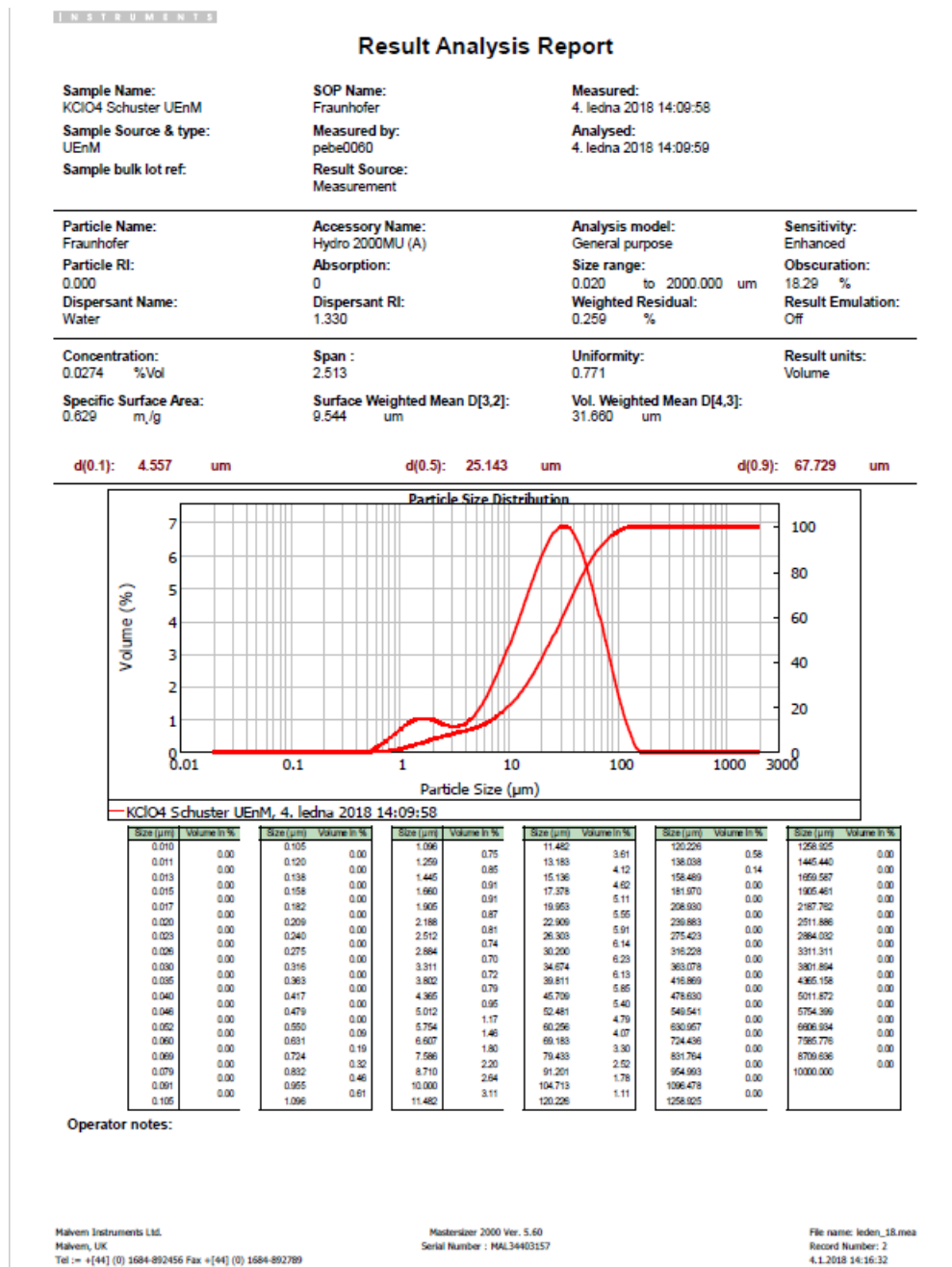
c) $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



d) AgSCN -vlhký



Příloha 3. distribuce velikosti částic 25 µm chloristanu draselného.



Příloha 4. Distribuce velikosti částic 5 µm chloristanu draselného.

Analysis

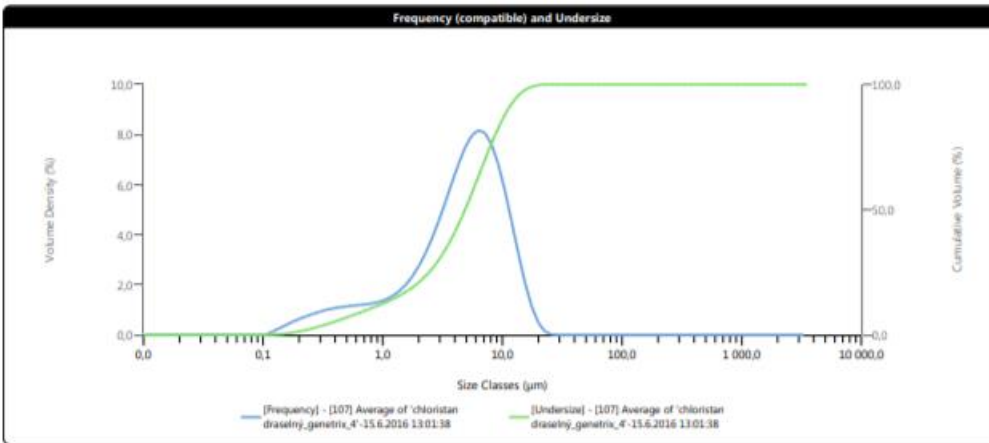
Created by: Malvern Instruments Ltd
Last edited: 13.4.2012 17:12:51



Measurement Details	
Sample Name	Average of 'chloristan draselny_genetrix_4'
Operator Name	buj37
SOP File Name	Aero5.ctg
Measurement Date Time	15.6.2016 13:01:38
Analysis Date Time	15.6.2016 13:01:38
Result Source	Averaged

Analysis	
Particle Name	Potassium perchlorate
Dispersant Name	
Particle Absorption Index	0,100
Weighted Residual	0,24 %
Analysis Model	General Purpose
Particle Refractive Index	1,472
Dispersant Refractive Index	
Laser Obscuration	1,58 %
Scattering Model	Mie
Analysis Sensitivity	

Result	
Concentration	0,0004 %
Uniformity	0,645
Specific Surface Area	3297 m ² /kg
D [3:2]	1,82 µm
D [4:3]	5,54 µm
Span	2,124
Result Units	Volume
Dv [10]	0,746 µm
Dv [50]	4,87 µm
Dv [90]	11,1 µm

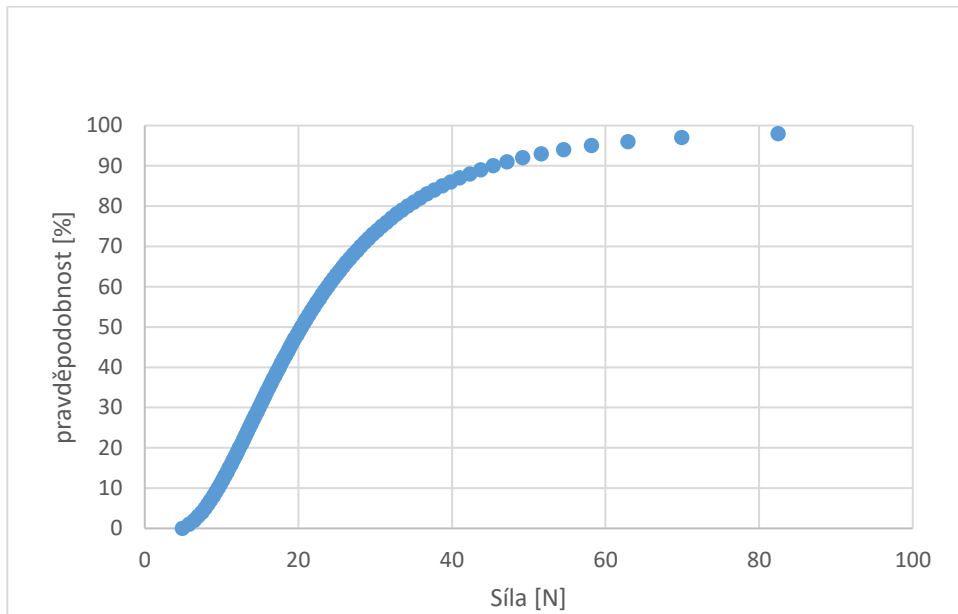


Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0.0100	0.00	0.0679	0.00	0.460	0.94	3.12	4.42	21.2	0.10	144	0.00	976	0.00
0.0114	0.00	0.0771	0.00	0.523	0.97	3.55	5.07	24.1	0.00	163	0.00	1110	0.00
0.0129	0.00	0.0876	0.00	0.594	0.99	4.03	5.71	27.4	0.00	186	0.00	1260	0.00
0.0147	0.00	0.0995	0.00	0.675	1.01	4.58	6.26	31.1	0.00	211	0.00	1430	0.00
0.0167	0.00	0.113	0.11	0.767	1.04	5.21	6.65	35.3	0.00	240	0.00	1630	0.00
0.0189	0.00	0.128	0.22	0.872	1.09	5.92	6.81	40.1	0.00	272	0.00	1850	0.00
0.0215	0.00	0.146	0.33	0.991	1.17	6.72	6.74	45.6	0.00	310	0.00	2100	0.00
0.0244	0.00	0.166	0.43	1.13	1.28	7.64	6.36	51.8	0.00	352	0.00	2390	0.00
0.0278	0.00	0.188	0.53	1.28	1.44	8.68	5.70	58.9	0.00	400	0.00	2710	0.00
0.0315	0.00	0.214	0.61	1.45	1.65	9.86	4.81	66.9	0.00	454	0.00	3080	0.00
0.0358	0.00	0.243	0.69	1.65	1.93	11.2	3.78	76.0	0.00	516	0.00	3500	0.00
0.0407	0.00	0.276	0.77	1.88	2.28	12.7	2.71	86.4	0.00	586	0.00		
0.0461	0.00	0.314	0.83	2.13	2.70	14.5	1.74	98.1	0.00	666	0.00		
0.0526	0.00	0.357	0.87	2.42	3.21	16.4	0.94	111	0.00	756	0.00		
0.0597	0.00	0.405	0.91	2.75	3.79	18.7	0.39	127	0.00	859	0.00		

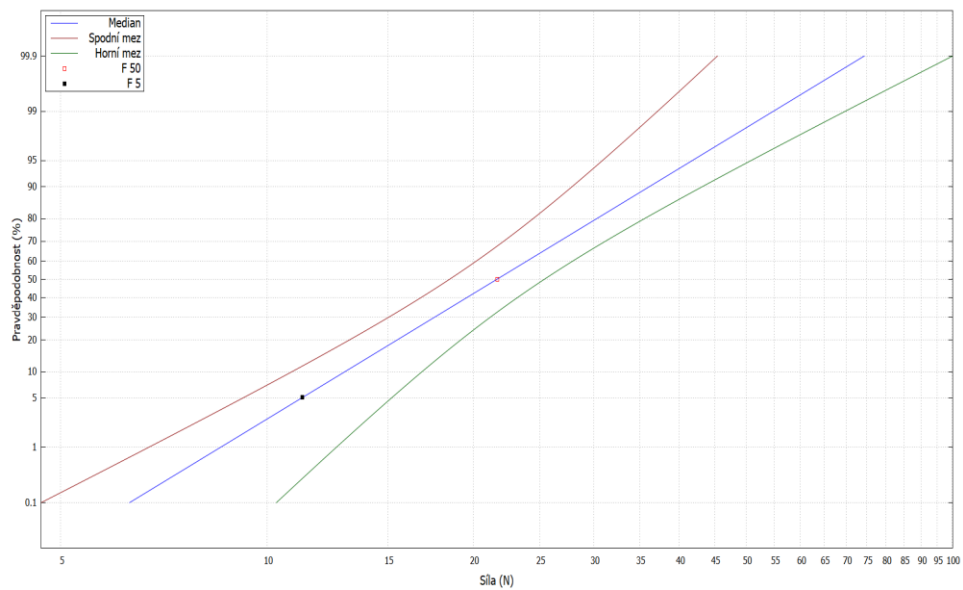


Příloha 5. ověření metodiky-citlivost ke tření.

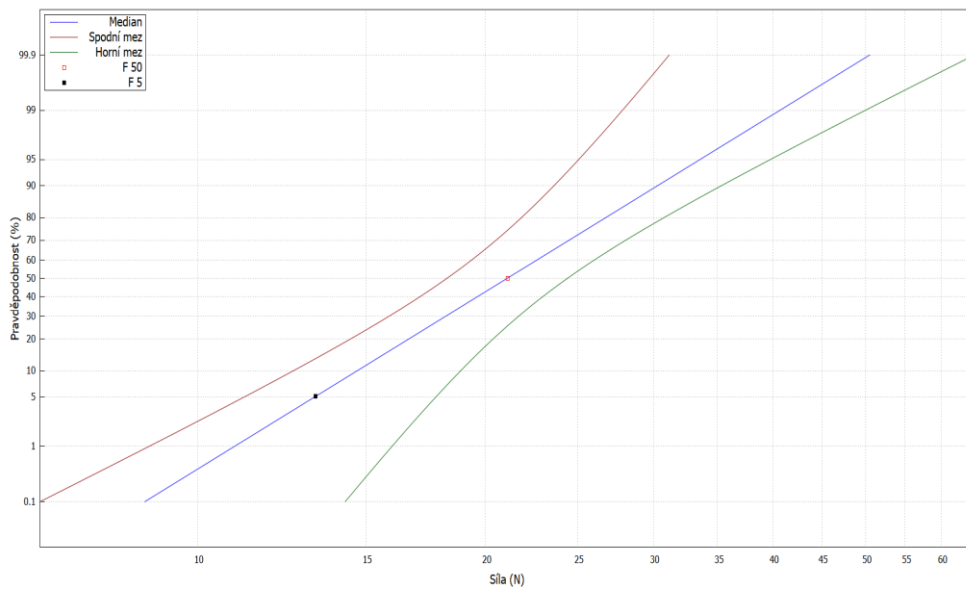
a) PbFCN-50-50 probit



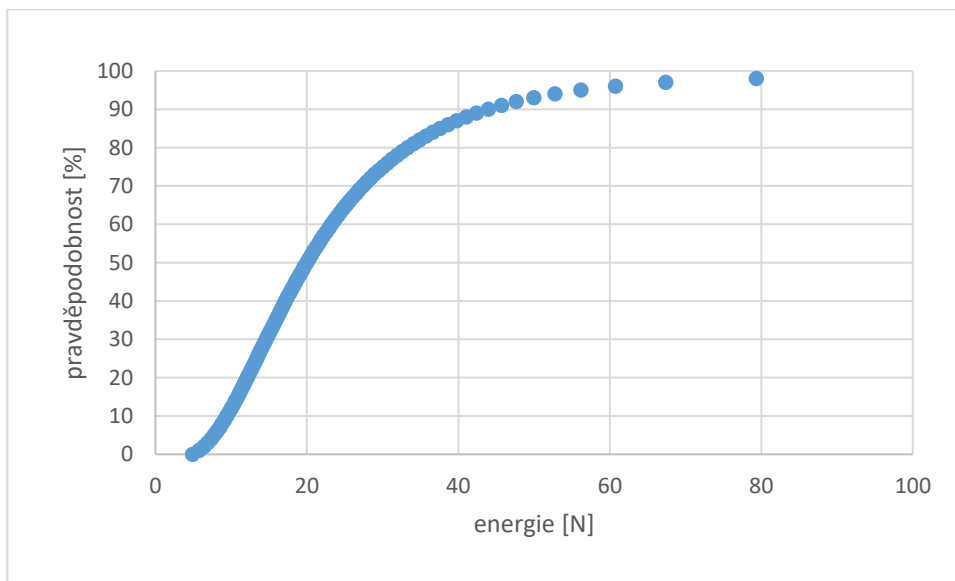
b) PbFCN-50-50 I MMP



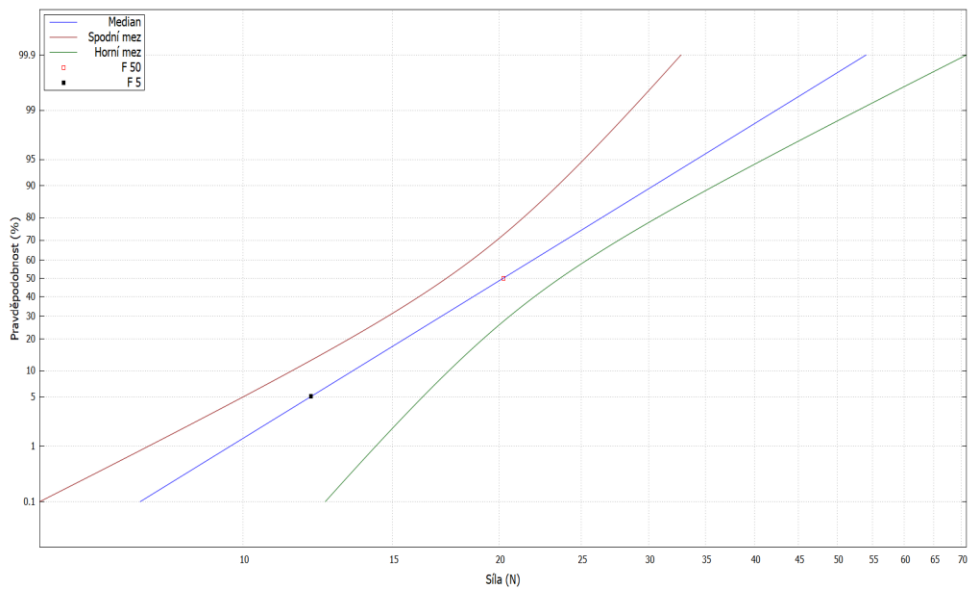
c) PbFCN-50-50 II MMP



d) PbR-50-50 probit

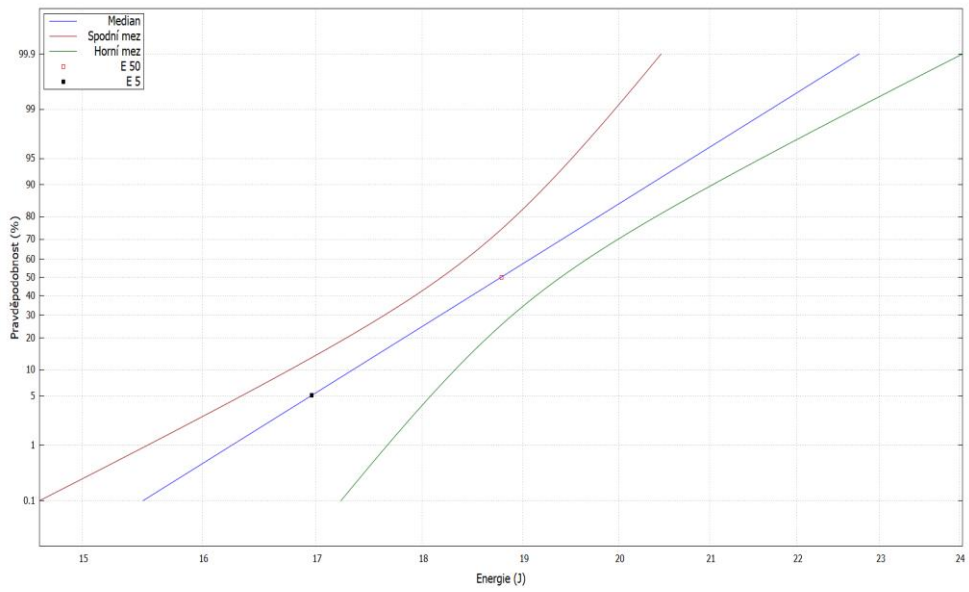


e) PbR-50-50 MMP

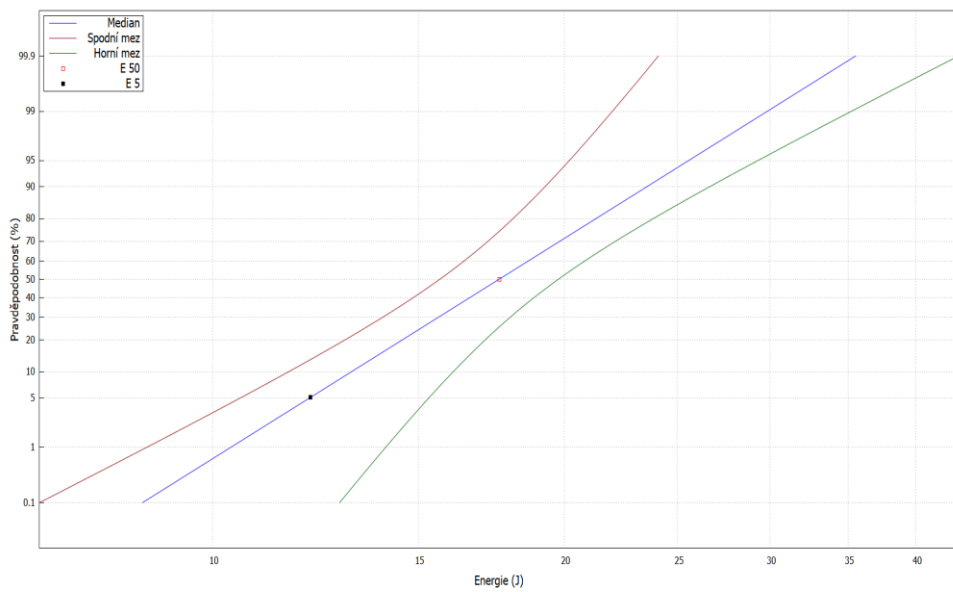


Příloha 6. Ověření metodiky-citlivost k nárazu.

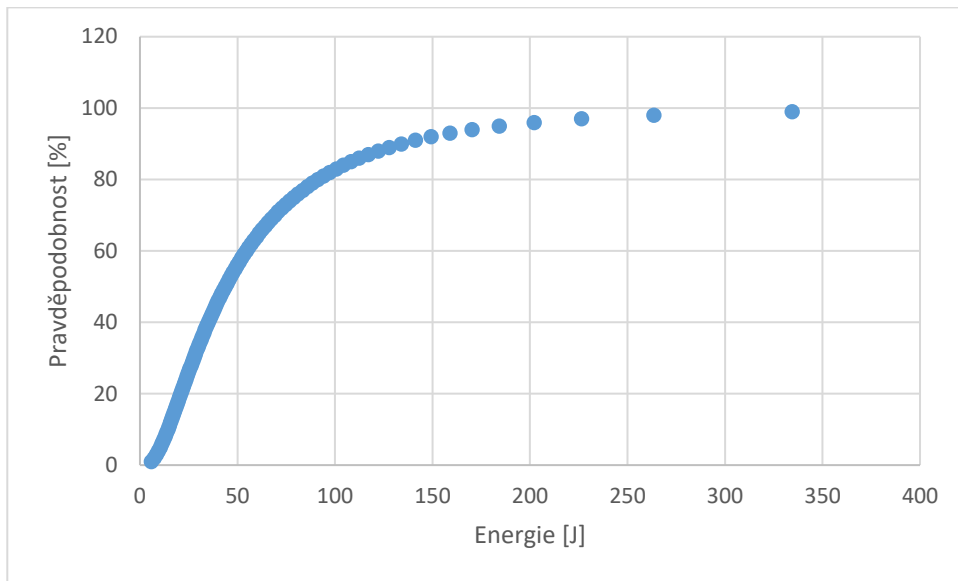
a) PbFCN-50-50 pilník/MMP



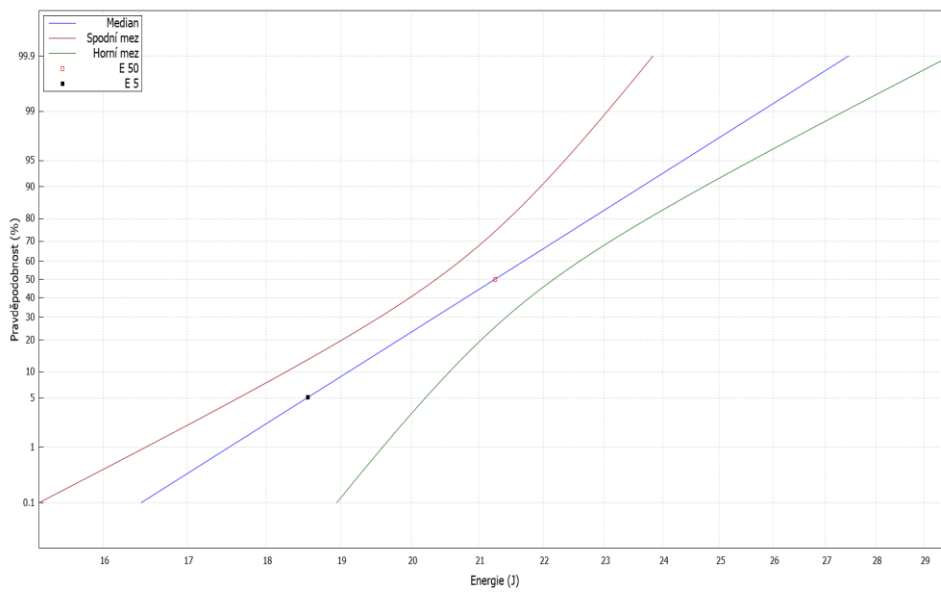
b) PbFCN-50-50 válečky/MMP



c) PbR-42-25 válečky/probit

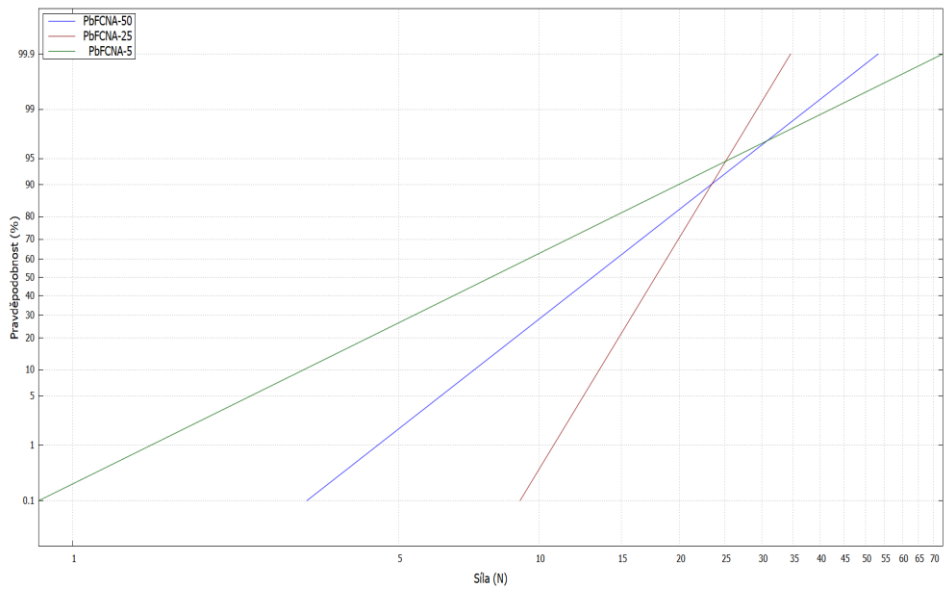


d) PbR-42-25 pilník/MMP

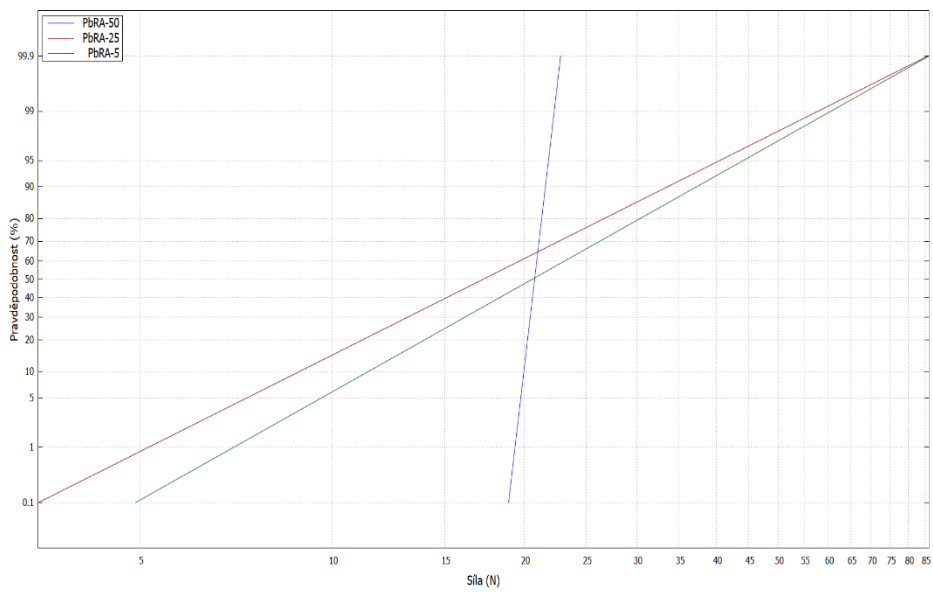


Příloha 7. Vliv granulometrie-tření.

a) PbFCNA-50, 25, 5

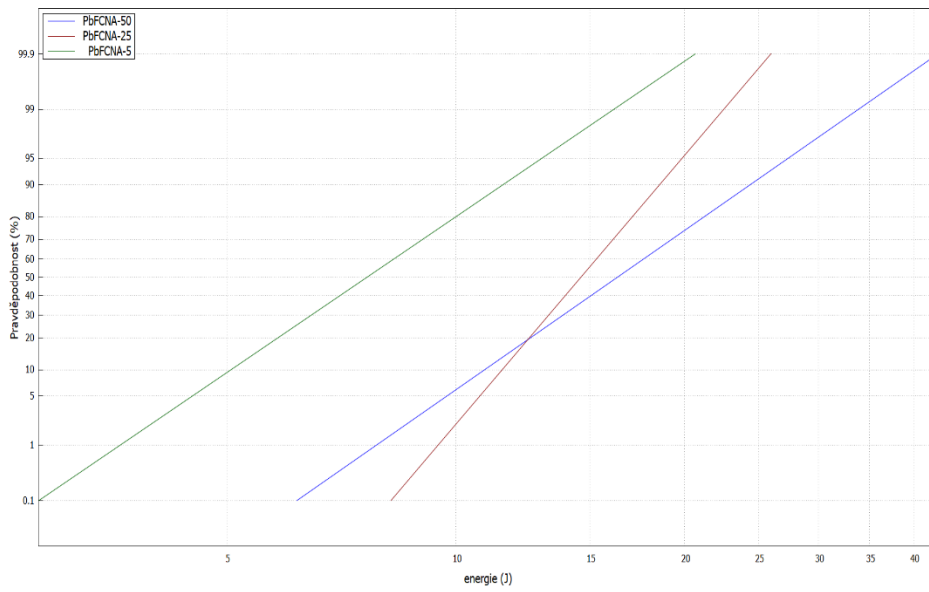


b) PbRA-50, 25, 5

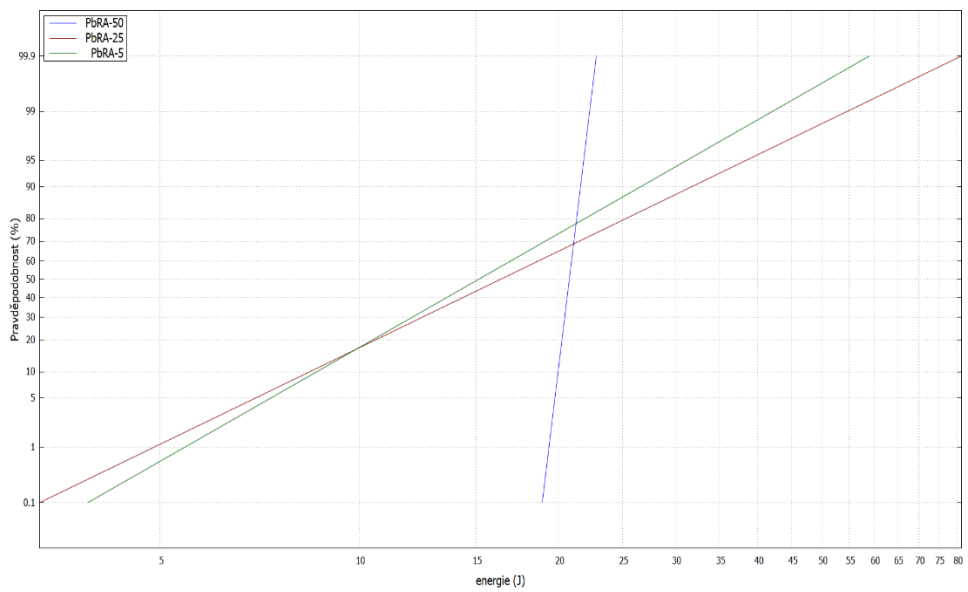


Příloha 8. Vliv granulometrie-náraz

a) PbFCNA-50, 25, 5

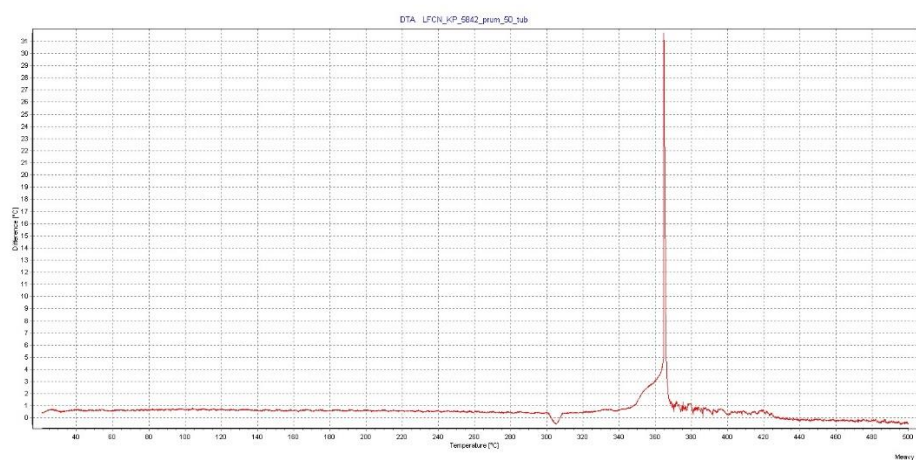


b) PbRA-50, 25, 5

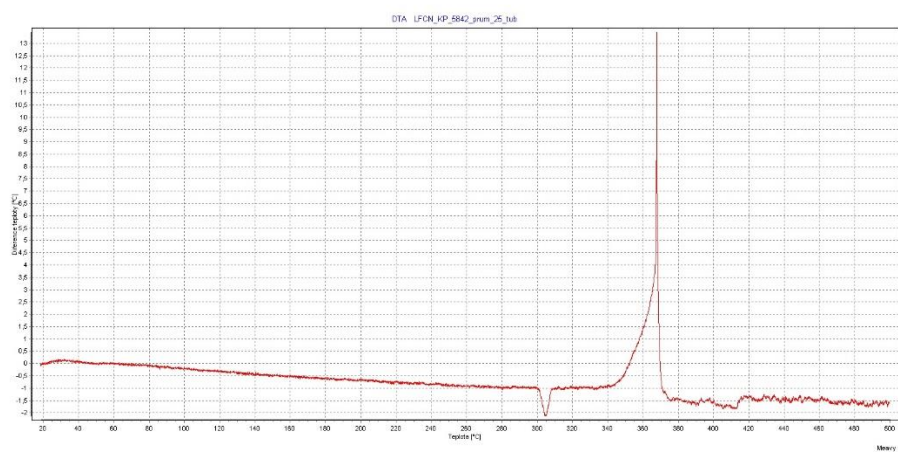


Příloha 9. Vliv granulometrie-DTA

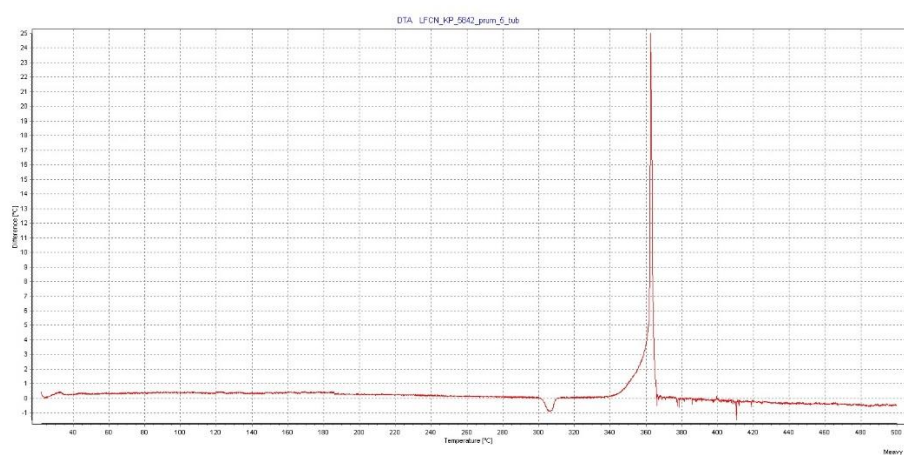
a) PbFCNA-50



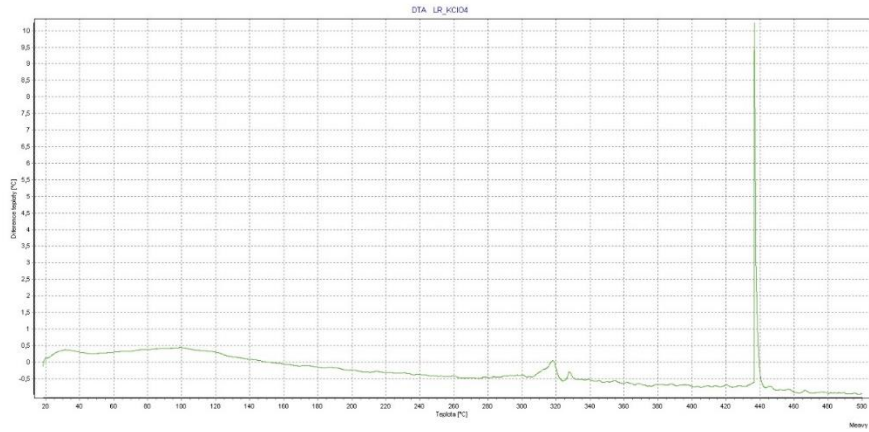
b) PbFCNA-25



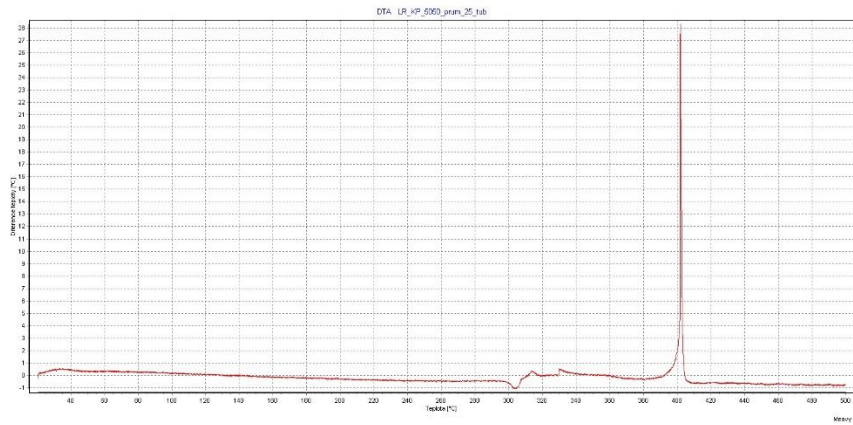
c) PbFCNA-5



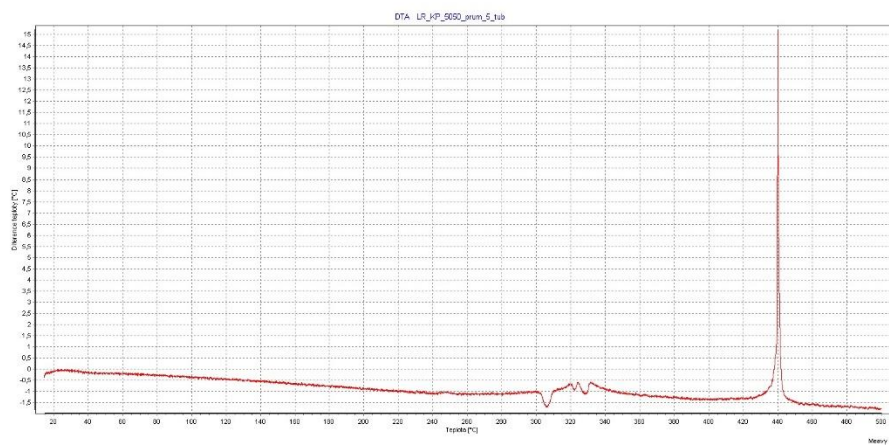
d) PbRA-50



e) PbRA-25

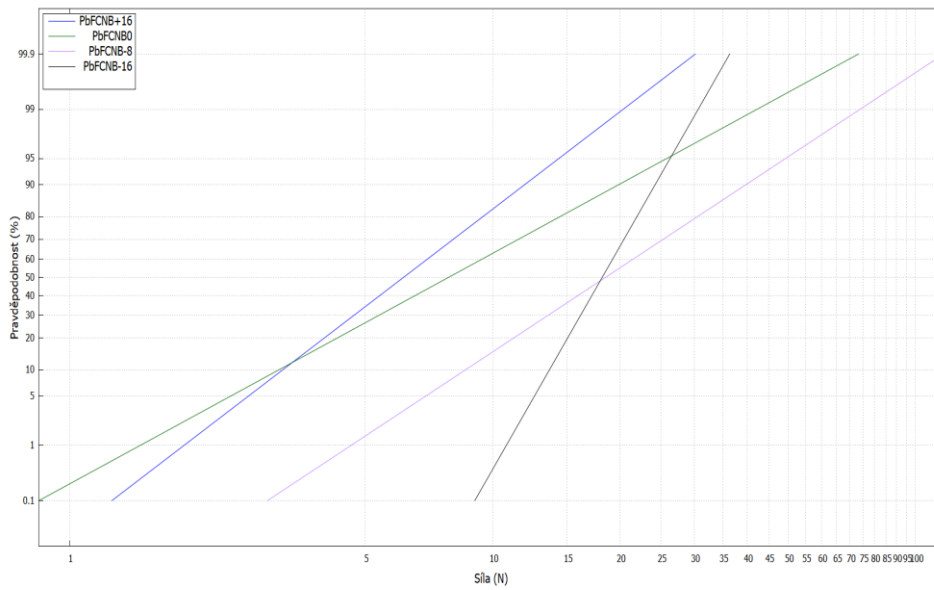


f) PbRA-5

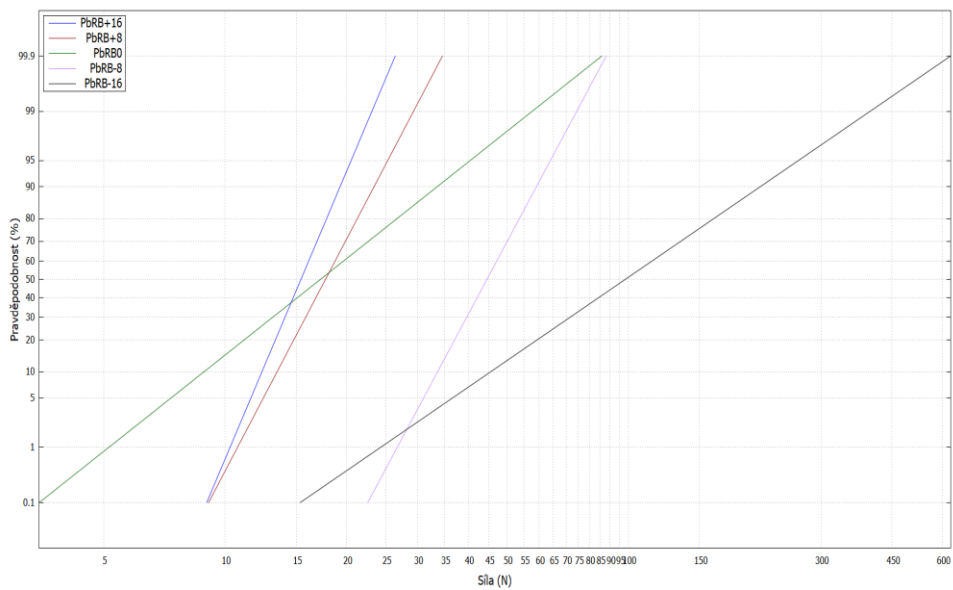


Příloha 10. Vliv stechiometrie-tření

a) PbFCNB +16, 0, -8, -16

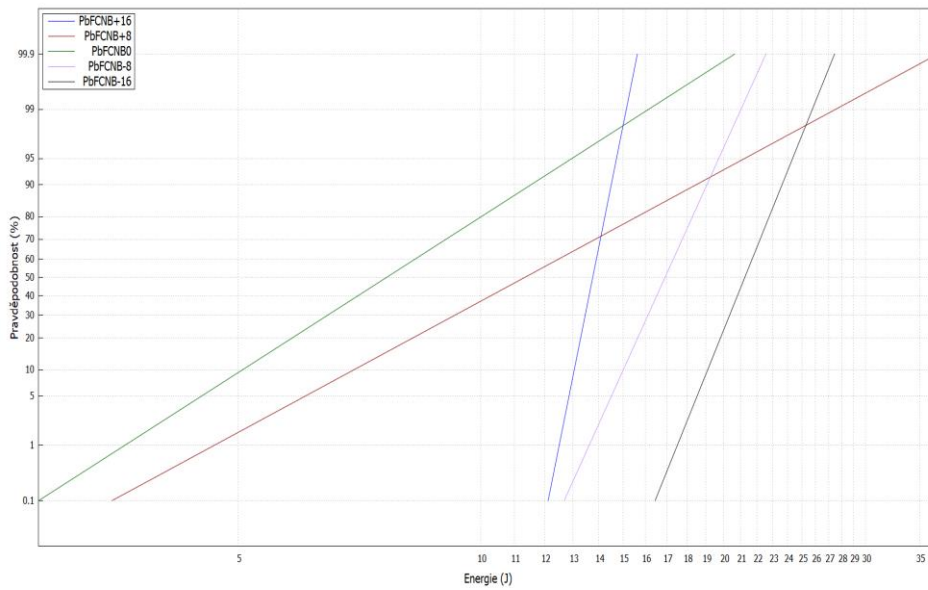


b) PbRB +16, +8, 0, -8, -16

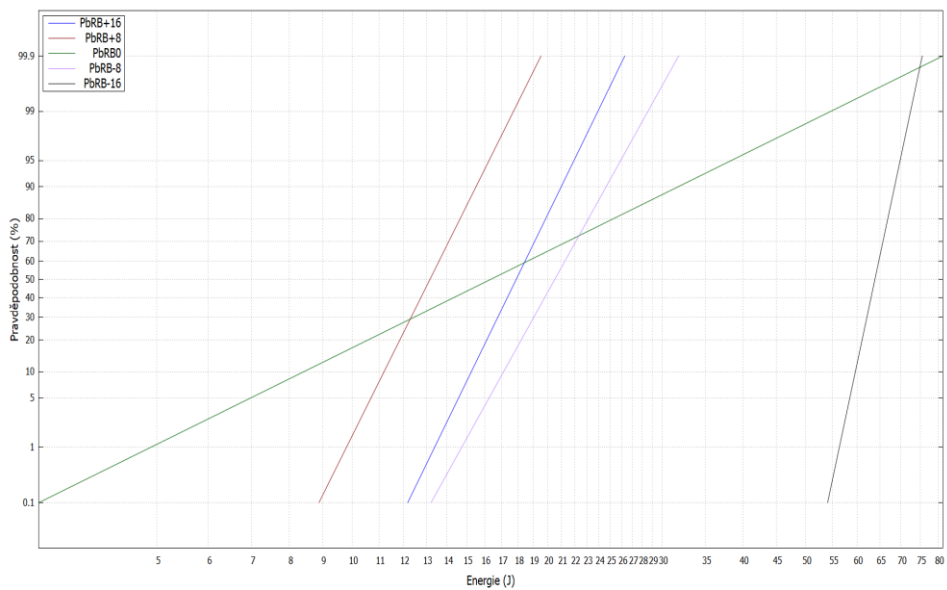


Příloha 11. Vliv stechiometrie-náraz

a) PbFCNB +16, +8, 0, -8, -16

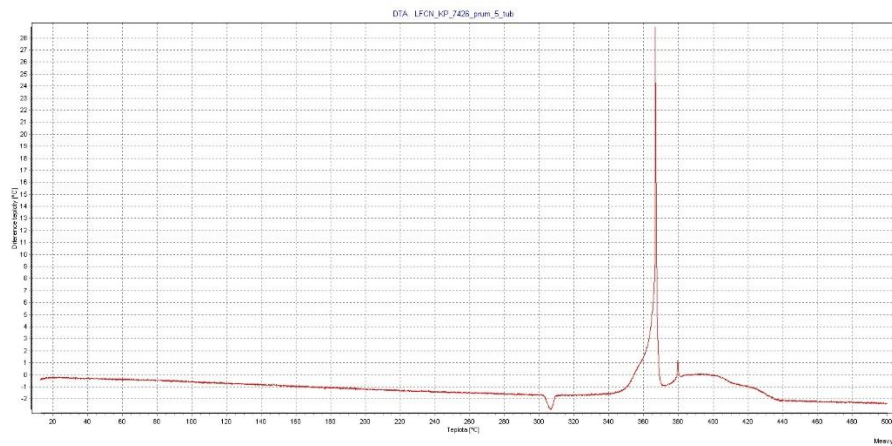


b) PbRB +16, +8, 0, -8, -16

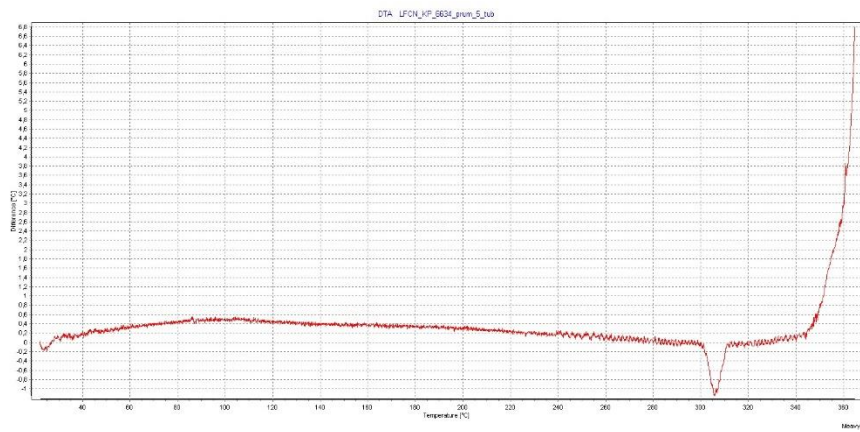


Příloha 12. Vliv stechiometrie-DTA

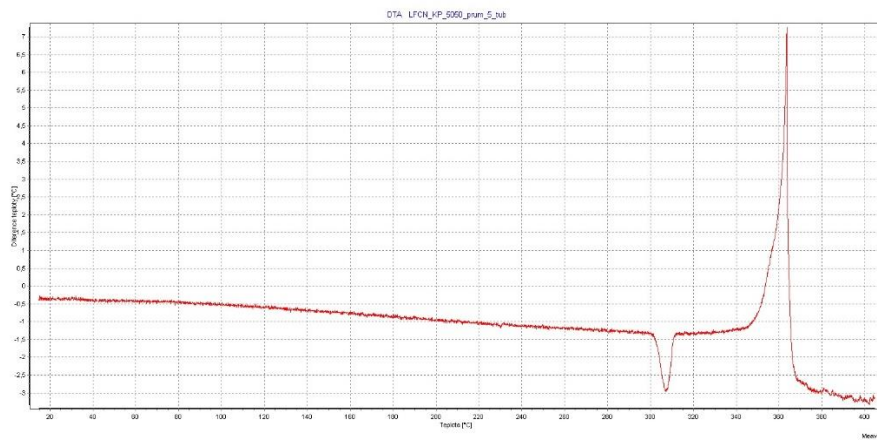
a) PbFCNB+16



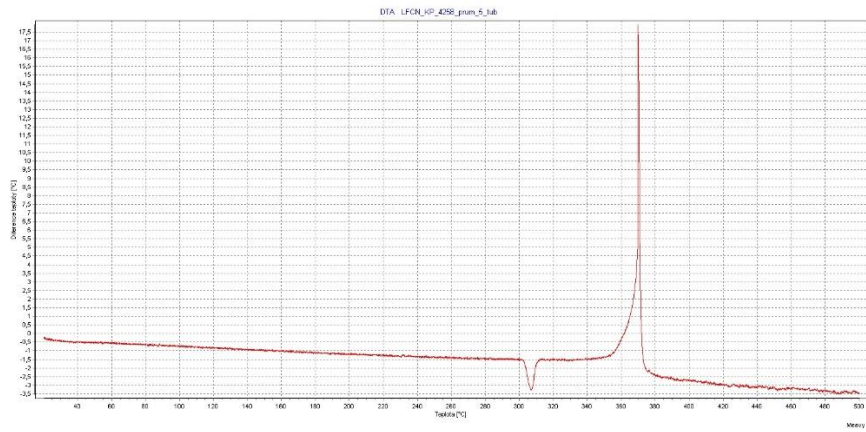
b) PbFCNB+8



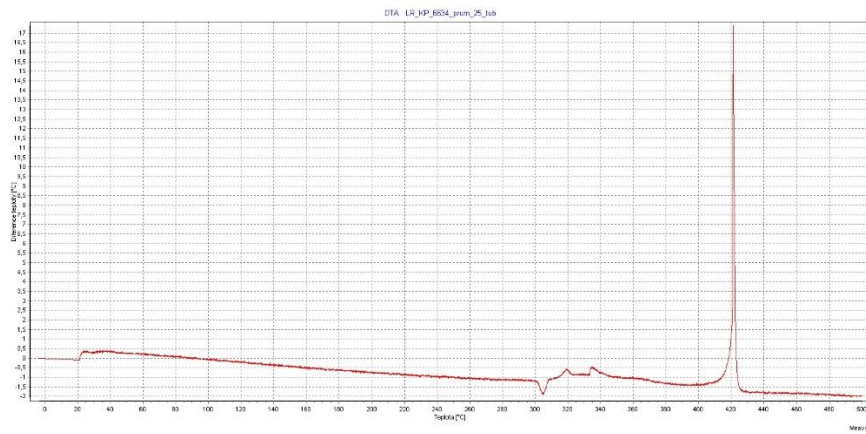
c) PbFCNB-8



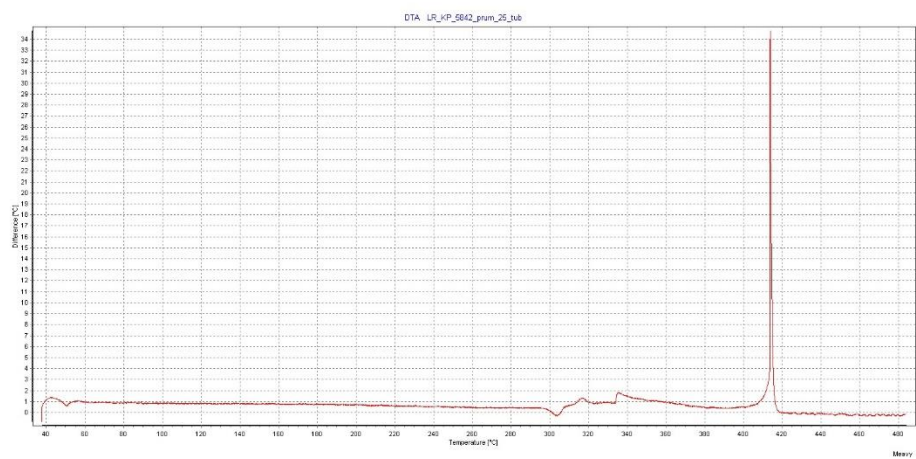
d) PbFCNB-16



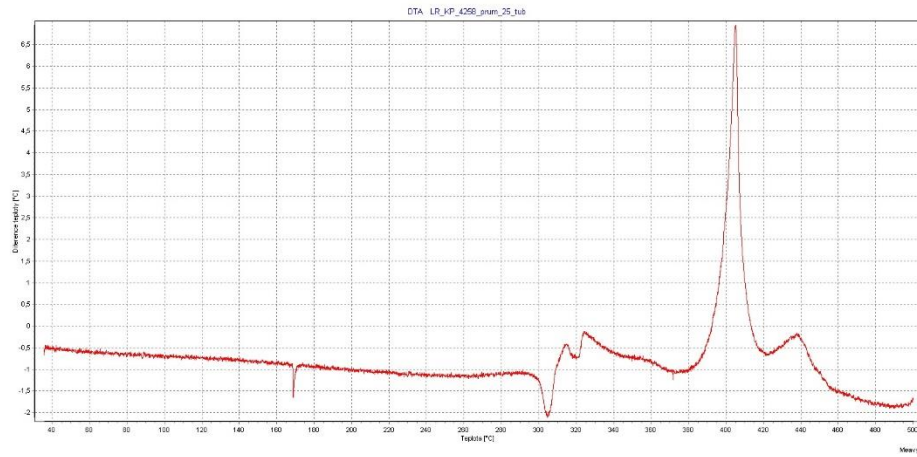
e) PbRB+16



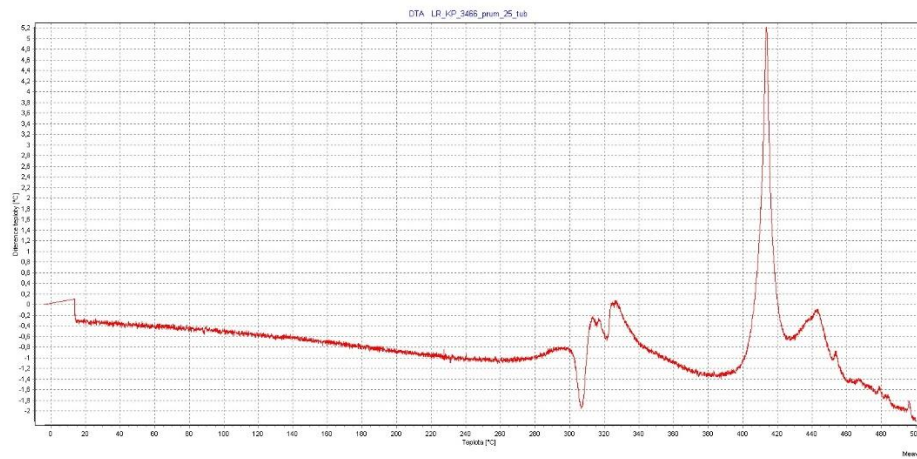
f) PbRB+8



g) PbRB-8

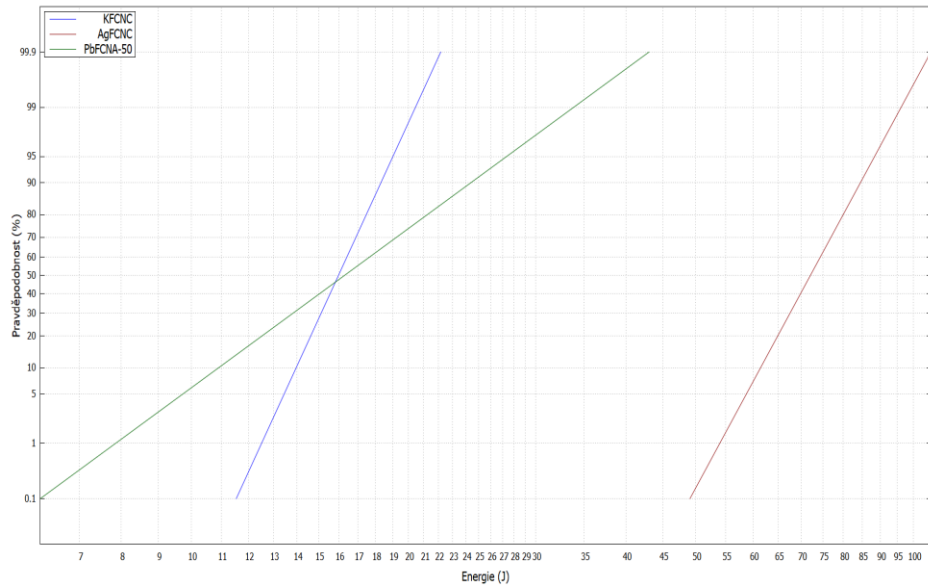


h) PbRB-16

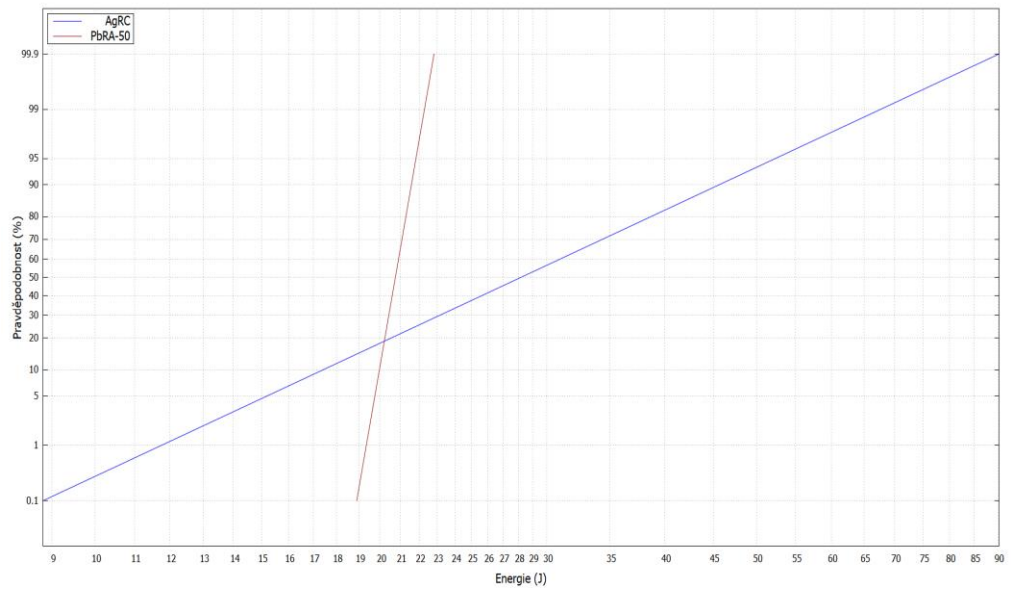


Příloha 13. Vliv kationtu-náraz

a) Ferrokyanidy

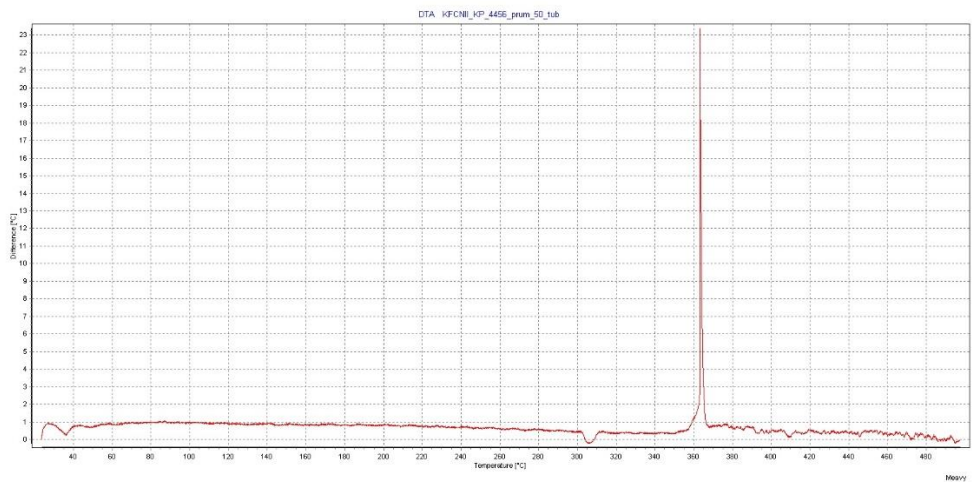


b) Rhodanid

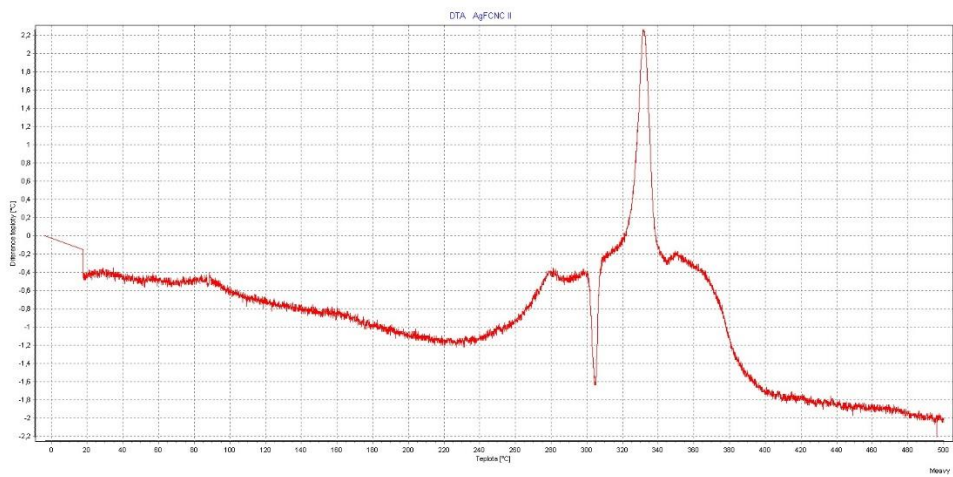


Příloha 14. Vliv kationtu-DTA

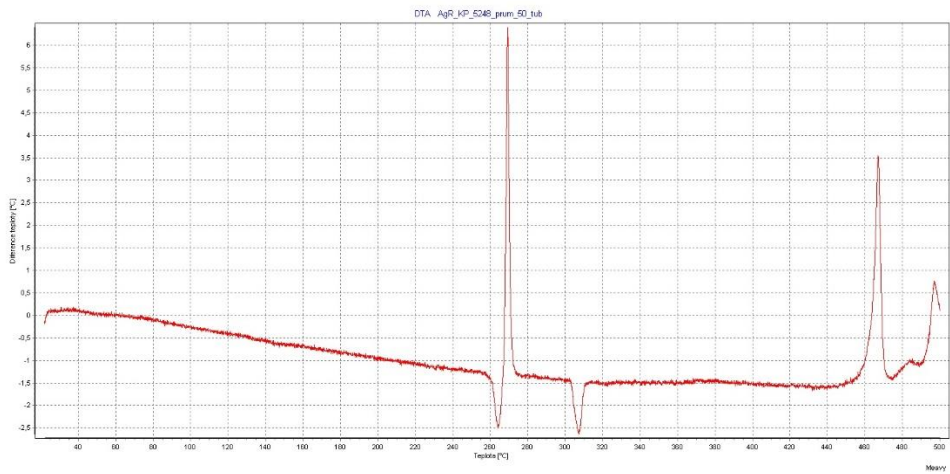
a) KFCNC



b) AgFCNC



c) AgRC



Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Studium pyrotechnických složí obsahem netradičních paliv
Autor práce	Bc. Jaroslav Schuster
Obor	Teorie a technologie výbušnin
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Vojtěch Pelikán, Ph.D.
Anotace	Práce se zabývá přípravou pyrotechnických složí využívajících jako palivo kovové soli thiokyanatanů nebo komplexních aniontů s kyanidovou skupinou. U připravených složí byly měřeny vybrané výbušinářské parametry, u kterých byl sledován vliv granulometrie použitého okysličovačla, vliv obsahu paliva v pyrotechnické složi a vliv kationtu obsaženého v palivu.
Klíčová slova	hexakvanoželeznatan olovnatý, thiokyanatan olovnatý, zcitlivovačlo, hexakvanoželeznatan draselný, thiokyanatan stříbrný