

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Zastírací dýmové slože na bázi fosforu
Bakalářská práce

2024

Filip Kadeřábek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip Kadeřábek**
Osobní číslo: **C21116**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Zastírací dýmové slože na bázi fosforu**
Téma práce anglicky: **Phosphorous smoke compositions**
Zadávající katedra: **Ústav energetických materiálů**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma zastíracích dýmových složí na bázi fosforu.
2. Pro jednotlivé slože z odborné literatury zpracujte publikované fyzikální a chemické vlastnosti, citlivostní, stabilní a funkční charakteristiky, postupy výroby a realizované nebo navržené možnosti využití.
3. Výsledky zpracujete formou bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Robert Matyáš, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Jiří Pachman, Ph.D. v.r.
vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Zastírací dýmové slože na bázi fosforu 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 § 47b 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce panu doc. Ing. Robertu Matyáši, Ph.D za ochotnou a odbornou pomoc při zpracovávání bakalářské práce. Také bych na tomto místě rád poděkoval zejména své rodině a partnerce za podporu během celého studia.

ANOTACE

Bakalářská práce se zaměřuje na zastírací dýmové slože na bázi fosforu. Práce pojednává o stěžejních vlastnostech fosforu a jeho sloučenin vyskytujících se při práci s dýmovými složemi. Hlavním obsahem práce je popis zastíracích složí uspořádaných do generací podle jejich vlastností a složek. Pozornost je věnována zejména chemickým a fyzikálním vlastnostem složí.

KLÍČOVÁ SLOVA

červený fosfor, bílý fosfor, zastírací dým, dýmová slož, maskování, infračervené záření

TITLE

Phosphorous smoke compositions

ANNOTATION

Bachelor thesis focuses on phosphorous smoke compositions. Thesis discuss key properties of phosphorous and its compounds occurring during work with smoke compositions. The main part of the thesis is description of smoke compositions, which are sorted into generations by their properties and components. Attention is paid to chemical and physical properties of the compounds.

KEYWORDS

red phosphorous, white phosphorous, screening smoke, smoke composition, camouflage, infrared radiation

OBSAH

PODĚKOVÁNÍ	5
ANOTACE	6
KLÍČOVÁ SLOVA	6
TITLE	6
ANNOTATION	6
KEYWORDS	6
OBSAH	7
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	8
1. ÚVOD	9
2. Některé fyzikální a chemické vlastnosti fosforu.....	10
2.1. Bílý fosfor	10
2.2. Červený fosfor.....	11
2.3. Hoření fosforu.....	11
2.4. Tvorba fosfanu.....	12
3. Slože na bázi fosforu.....	13
3.1. První generace složí	13
3.1.1. Příklady složí první generace na bázi bílého fosforu.....	14
3.1.2. Příklady složí první generace na bázi červeného fosforu	16
3.2. Druhá generace složí.....	17
3.2.1. Příklady složí druhé generace využívající jako palivo pouze fosfor	17
3.2.2. Příklady složí druhé generace využívající kovová paliva.....	21
3.2.3. Příklady složí druhé generace využívající jiná než kovová paliva	28
3.3. Třetí generace složí	30
3.3.1. Příklady složí třetí generace využívající jako palivo pouze fosfor	30
3.3.2. Příklady složí třetí generace využívající kovová paliva.....	31
3.3.3. Příklady složí třetí generace využívající nekovová paliva.....	39
3.4. Čtvrtá generace složí.....	44
3.4.1. Příklady složí čtvrté generace	44
4. ZÁVĚR	46
POUŽITÁ LITERATURA	47

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

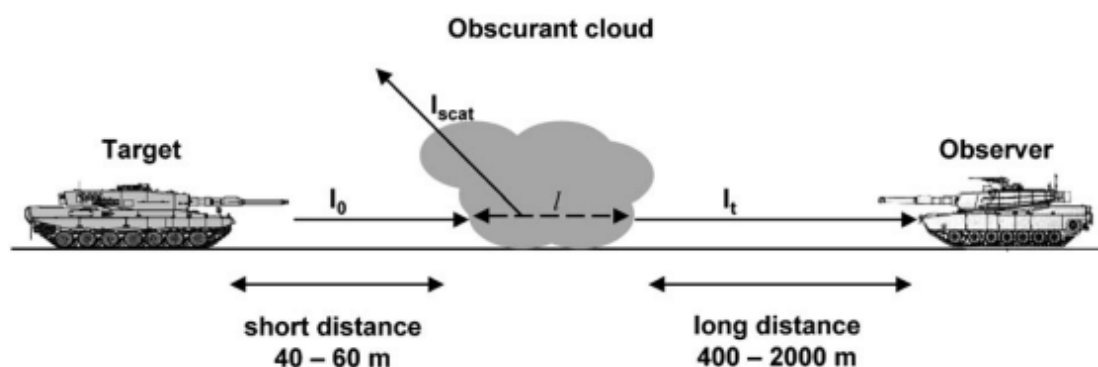
DOA	dioktyladipát
DOP	dioktylfталát
GAP	glycidyl-azidový polymer
IDP	isodecylperlagonát
NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace
PEG	polyethylen glykol
PEL	přípustný expoziční limit
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinyl alkohol
PVC	polyvinylchlorid
TMETN	trimethylolethan-trinitrát
TMP	trimethylfosfan

1. ÚVOD

Již od první světové války hrály zastírací prostředky na bojištích důležitou roli. Jejich cílem byla zejména ochrana vlastních jednotek před nepřítelem (1; 2). Ať už byly použity defenzivně v blízkosti vlastních sil viz obrázek č. 1, nebo naopak v bezprostřední blízkosti nepřítele, jejich princip je vždy stejný. Vytváří neprůhledný oblaku dýmu a zajišťují ochranu jak před přímou palbou, tak před pozorováním tím, že nepříteli zamezují vizuální kontakt s protivníkovými jednotkami. Během druhé světové války došlo k ještě většímu rozvoji dýmotvorných prostředků (2), které byly využívány nejen dělostřelectvem, ale i pěchotou a obrněnými vozidly. S příchodem moderních pozorovacích a palebných systémů využívajících infračervené záření začaly být dýmotvorné složky upravovány tak, aby byly schopny odpovědět i na tuto hrozbu. I v dnešní době jsou zastírací dýmy nedílnou součástí výzbroje každé armády a jejich využití je velmi rozmanité podle aktuálních taktických potřeb. Většinou ovšem plní obrannou roli a poskytují krytí jak obrněným vozidlům, tak pěchotě pro bezpečný přesun z nebezpečného prostoru, nebo skrze něj (1; 2).

Fosfor byl používán jako dýmotvorná látka už od samotného počátku zastíracích složek. Jeho vlastnosti z něj dělají ideální látku pro tvorbu dýmu (1; 2). Zejména jsou ceněny jeho vlastnosti, jako je snadný zápal a nejvyšší zastírací účinek ze všech doposud známých dýmotvorných látek. Naopak jeho nevýhodou je vysoká citlivost k mechanickým podnětům složek na jeho bázi a tvorba fosfanu a oxofosforečných kyselin při dlouhodobém skladování. Celkově je fosfor jednou z nejuniverzálnějších chemických látek využívaných ve vojenství (1).

Cílem této práce je formou rešerše shrnout zastírací složky na bázi fosforu využívané v minulém století i v současné době. Zaměřit se především na vývoj jejich chemického složení, popsat jejich fyzikální a chemické vlastnosti, citlivostní, stabilitní a funkční charakteristiky, postupy výroby a realizované nebo navržené možnosti využití.



Obrázek 1: Typický příklad využití zastíracích dýmů (1)

2. Některé fyzikální a chemické vlastnosti fosforu

Fosfor se může vyskytovat v různých alotropických modifikacích, nicméně nejdůležitější z pohledu pyrotechnických složí je červený fosfor a bílý, někdy také nazývaný jako žlutý fosfor.

2.1. Bílý fosfor

Bílý tetraedrální fosfor (P_4) je vysoce reaktivní látka (3) nechvalně známá pro své použití v zápalné munici (4). Je typický svou nízkou teplotou vznícení, díky které jsou jeho páry na vzduchu za teploty $35\text{ }^\circ\text{C}$ samozápalné (3). Snížením velikosti částic dochází k poklesu teploty vznícení (5). Z tohoto důvodu je nejčastěji uchováván pod vodou nebo pod inertní atmosférou. S kyslíkem je vysoce reaktivní a po vzplanutí je jen velmi obtížně uhasitelný (3). Hoření samotné je exotermické a ve srovnání s ostatními běžně používanými palivy v tabulce č. 1 se jedná o středně energetické palivo (6). Za běžné teploty je bílý fosfor pevný (3) s hustotou $1,82\text{ g/cm}^3$ (3; 7), ale již při slabém zahřívání začíná měknout a mění se v lepkavou voskovitou hmotu. Následně při teplotě $44,1\text{ }^\circ\text{C}$ taje a vzniká čirá lesklá kapalina s teplotou varu $280\text{ }^\circ\text{C}$ (7; 3). Pro svou reaktivitu a vlastnosti spojené s jeho hořením je hojně využíván pro vojenské účely. Již v období první světové války plnil roli jak dýmotvorné látky, tak komponenty zápalné munice, nebo stopokovových složí užívaných v kulometné munici. Později se přidalo i využití ve složích pro klamné cíle (3). Nejznámější je pro své devastující účinky na měkké cíle, kdy tvoří hluboké popáleniny. Toto použití je od sedmdesátých let minulého století zakázané (8).

Další jeho rizikovou vlastností je jeho vysoká toxicita. Orální požití už $1400\text{ }\mu\text{g/kg}$ je smrtelné pro 50 % vzorku. Pro lidské tělo je vysoce škodlivý a může způsobit i smrt ve všech běžných formách kontaktu: při požití či vdechnutí, nejčastěji však dochází k expozici prostřednictvím kůže, případně očima, kde dochází k poleptání a popáleninám (4; 7). Z důvodu dobré rozpustnosti v tucích je schopen pronikat hluboko lidské tkáni (4). Důležité je v souvislosti s fosforem zmínit také jeho chronické účinky projevující se nekrózou čelisti tzv. fosforovou čelistí (9; 7).

Tabulka 1: Porovnání běžně používaných paliv v pyrotechnice (6)

	Al	Mg	B	P*	C**	Si	S	Glukóza	Sacharóza***	PVC
Spalné teplo [kJ/g]	31	25	59	25	33	31	9	16	17	18
Spalné teplo [kJ/mol]	836	600	633	765	392	867	295	2803	5643	–

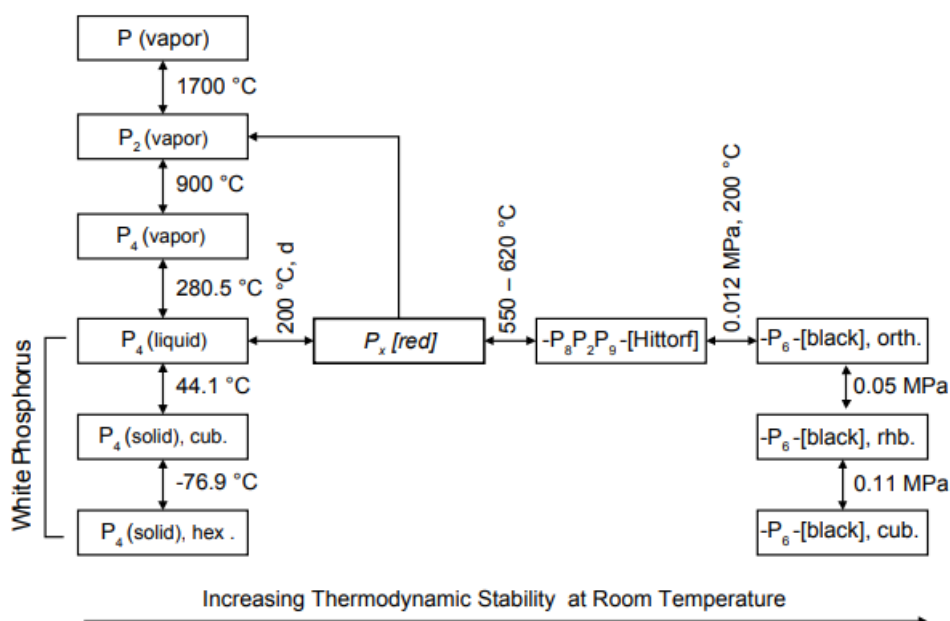
* bílý i červený fosfor ** dřevěné uhlí *** Hodnota spalného tepla sacharózy je použita ze zdroje (64)

2.2. Červený fosfor

Červený fosfor (P_n) je amorfni látkou, u které je velmi obtížné určit její jednoznačné složení, jelikož je ovlivněno konkrétními podmínkami výroby. Obecně lze říci, že se jedná o směs širokého spektra různých amorfni allotropických modifikací (3). Termodynamicky je ve srovnání s bílým fosforem stabilnější a méně reaktivní. Díky jeho nižší reaktivitě a faktu že za běžných podmínek není samozápalný, je práce s ním bezpečnější. Například použití bílého fosforu pro sirkařské slože začalo být na začátku 20. století zakazováno po celé Evropě. A proto byl nahrazen červeným fosforem.

Při teplotě převyšující 200 °C přechází fosfor z červené modifikace na bílou (3). Tento princip je využit nejen v sirkařství, ale právě i v dýmotvorných složích na bázi červeného fosforu. Během hoření je přebytek červeného fosforu převeden na bílý, který lépe reaguje se vzdušným kyslíkem. (2). Tímto jsou snížena rizika práce s bílým fosforem při zachování jeho účinnosti.

Obrázek 2: Zjednodušený fázový diagram fosforu (3)

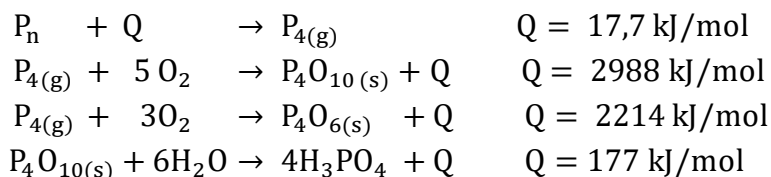


Na obrázku č. 2 je uveden zjednodušený fázový diagram přechodu allotropických modifikací fosforu v závislosti na teplotě a tlaku. S růstem teploty přechází bílý fosfor z pevné fáze do kapalně. Následně v závislosti na teplotě může pozvolna přecházet na červený (200 °C), který buď za teploty 550–620 °C přechází na Hittorfův a následně za zvýšeného tlaku na černou modifikaci nebo se odpařuje. Druhou možností je pro kapalně bílý fosfor jeho vypařování. (3)

2.3. Hoření fosforu

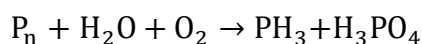
Červený fosfor se při zahřátí nad teplotu 300 °C v kontaktu s okolním vzduchem vzněcuje a hoří zářivým žlutým plamenem produkující hustě bílý dým. V průběhu hoření se přebytečný červený fosfor přeměňuje na bílý za spotřeby tepla, přičemž se páry bílého fosforu v dalším

kroku přímo účastní oxidace. Reakce je exotermická a vzniká při ní převážně oxid fosforečný (3; 2; 10). V případě nedostatku kyslíku může vznikat i trioxid a tetraoxid (2). Oxid fosforitý je bíložlutá látka, kterou lze nalézt u zbytků vyhořelé slože, může být později zoxidován vzdušným kyslíkem při zvýšené teplotě nad 70 °C případně být následným krokem spontánně hydratován spolu s ostatními oxidy které jsou silně hyroskopické látky za vzniku oxokyselin fosforu a následně konečného produktu kyseliny trihydrogenfosforečné (3).



2.4. Tvorba fosfanu

Fosfan (fosfin) je bezbarvý plyn s vůní připomínající česnek. Pojí se s ním celá řada problémů, které může způsobovat. Především to je jeho toxicita, hořlavost a reaktivita (5), zejména jeho korozivní vlastnosti. Nejčastěji vzniká jako produkt stárnutí červeného fosforu při dlouhodobém skladování (5; 11). Tato problematika je známa déle než 60 let. Nejčastěji zmiňovanou příčinou vzniku fosfanu jsou nečistoty přítomné v červeném fosforu (5; 1), proto NATO od roku 2008 standardizuje čistotu červeného fosforu směrnicí STANAG 4679 mající za úkol zajištění větší bezpečnosti při používání munice obsahující červený fosfor zároveň se zjednodušením práce se složemi pocházejícími od různých výrobců (1). Při dlouhodobém kontaktu se vzduchem a vlhkostí červený fosfor degraduje za vzniku fosfanu a kyseliny trihydrogenfosforečné. Obecně tento jev lze popsat rovnicí:



Zejména v uzavřených prostorech, nádobách, zásobnících, bednách s municí a jiných místech znemožňujících cirkulaci vzduchu se fosfan snadno kumuluje a byla pozorována koncentrace v krajním případě až 400 ppm (5). Takto vysoké koncentrace tvoří vysoké riziko pro osoby, které by se dostaly do prostředí s takto vysokou koncentrací. Pro porovnání přípustný expoziční limit (PEL) je v České republice stanoven na 0,07 ppm a nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P), určující maximální koncentraci látky při jednorázovém kontaktu, je 0,14 ppm (0,2 mg·m⁻³) (12). Toxicita fosfanu se projevuje zejména podrážděním exponovaných částí těla, především kůže, očí, plic a sliznic. Jedná se o extrémně akutně i chronicky toxickou látku. Symptomy akutní otravy jsou nejčastěji edém plic, snížení transportu kyslíku, zvýšení oxidativního stresu, selhání srdce a jater (13; 7).

Vyjma toxicity je důležité věnovat pozornost i korozivním vlastnostem. Nejčastěji postižené jsou kovové součásti munice, které se mohou stát působením fosfanu nespolehlivými, nefunkčními či nebezpečnými. Nejčastěji jsou ovlivněny součásti z mědi. Problémové může být i použití železa, bronzu, stříbra a bizmutu v kombinaci s červeným fosforem. Společně s fosfanem vzniká i kyselina fosforečná. (5)

Pro snížení rizik spojených se vznikem fosfanu je doporučeno dbát vysokých standardů na technologii výroby, materiály užitá pro konstrukci munice a kvalitu červeného fosforu, především použití stabilizovaného a mikroenkapsulovaného (14). Během skladování je doporučeno uchovávat munici obsahující červený fosfor v uzavřeném a izolovaném kontejneru bez přístupu vzduchu a vzdušné vlhkosti. Je vhodné omezení vysoké vzdušné vlhkosti ve skladovacích prostorách a zároveň zamezení kondenzace vlhkosti na skladované munici. Při otevírání beden s municí je nutné dodržovat bezpečnostní předpisy týkající se kontaktu s fosfanem zejména použití vhodných ochranných pomůcek. Vhodné je také využití absorbentu vlhkosti a fosfanu (14; 5). V případě uchovávání složí s obsahem červeného fosforu v otevřených prostorách je nutné zajistit dostatečné odvětrávání (5). Doporučeno je také využití zařízení detekujících a měřících koncentrace fosfanu přímo u skladované munice pro dlouhodobý monitoring stavu stárnutí slože. Tímto způsobem lze odhadovat případné riziko koroze obalů munice či zásobníků, riziko pro personál (14), ale také požární nebezpečí.

3. Slože na bázi fosforu

Koch (1) rozdělil vývoj dýmových složí na bázi fosforu do tří generací. První použití zastíracích prostředků se objevilo během první světové války (1; 2). Průkopníkem byly dohodové státy, které měly přístup k ložiskům fosfátů. Jednalo se především o slože obsahující z většiny bílý fosfor, později červený fosfor a výbušinu, která zajišťovala rozhození slože do okolí a její iniciaci. Posléze začal být brán zřetel na rychlost vytvoření oblaku s požadovaným zastíracím efektem, proto bylo pracováno se složemi obsahujícími oxidovadla pro urychlení hoření. S vývojem elektrotechniky, zejména optických zařízení fungujících na principu zobrazování záření v infračerveném spektru, bylo po zastíracích složích požadováno krytí i ve spektru záření s energií nižší, než je typická pro viditelné spektrum.

3.1. První generace složí

Jedná se o vývojově nejstarší skupinu zastíracích složí využívaných zejména v období světových válek (1; 15), kde plnily funkci zastíracího prostředku schopného zablouknout značnou plochu zejména za účelem skrýt postup vlastních pěších i tankových jednotek a tím zajistit jejich ochranu před nepřítelem. Zastírací prostředky byly používány především dělostřelectvem v takové míře, že jejich zastoupení dosahovalo až 10 % všech vypálených granátů (15). Jednalo se tedy o velmi rozšířený strategický prvek, kterému bylo věnováno značné množství pozornosti. To vedlo ke vzniku řady různých variant složí.

Slože první generace obsahovaly z většiny bílý fosfor. Tato konfigurace zaručuje nejvyšší teoretický hmotnostně bilanční faktor¹ jelikož je ve složi přítomna pouze dýmotvorná látka, nicméně není tím zaručena největší možná účinnost hoření. Munice byla připravována odléváním bílého fosforu do připravených granátů (1). Problémem takto připravené slože bylo silně exotermické hoření na vzduchu, kvůli kterému docházelo až k explozivnímu uvolnění energie a disperzi fosforu na drobné částičky produkující méně účinný dým (2).

¹ hmotnostně bilanční faktor = $m_{\text{dýmu}}/m_{\text{slože}}$, anglicky yield factor

V průběhu druhé světové války se začínaly objevovat slože obsahující červený fosfor, které postupně vytlačily slože s bílým fosforem (1). Hlavním důvodem byly již výše zmíněné nevýhody bílého fosforu (2). Za účelem vytvoření kompaktní slože, zejména pomocí lisování nebo tlačeného lití, začala být používána pojiva. Nejčastěji byl využíván syntetický kaučuk například na bázi butadien styrenu (16; 17; 18). V kombinaci s pojivem bylo používáno plastifikační činidlo případně organické rozpouštědlo např. xylen, toluen, nafta, nebo benzín čímž byl vytvořen plastifikovaný fosfor těstovité konzistence (17; 16). Plastifikace byla prováděna za účelem snížení reaktivity slože, tím byla zvýšena stabilita slože a snížena její citlivost ke vnějším mechanickým podnětům. Toto zjednodušilo technologické postupy při výrobě. Tím byla celkově zlepšena bezpečnost celého procesu nakládání s těmito složemi (2; 17). Namísto kaučuku mohl být použit parafin (19).

3.1.1. Příklady složí první generace na bázi bílého fosforu

Woyski a Shoemaker (20) představili 2 typy složí s bílým fosforem uvedené v tabulce č. 2 lišící se viskozitou, na kterou jsou kladeny nároky u rotující munice.

Tabulka 2: Příklady navrhované slože a její složení (20)

Příklad slože pro:	nerotující munici	rotující munici
P ₄ [%]	72–75	70–75
roztok elastomeru [%]	25–28	25–30

Použitý roztok elastomeru obsahuje 35 % elastomeru a 20 % plastifikátoru pro nerotující munici a 40 % elastomeru a 30 % plastifikátoru pro rotující munici.

Dokonalým promísením slože jsou jednotlivé částice fosforu obalené polymerem a tvoří jednotlivé nespojené buňky, čímž je docílena tepelná stabilita slože.

Předností slože je zejména kontrolované uvolňování tepla, které omezuje tvorbu sloupového dýmu. Toho je docíleno kontrolovanou fragmentací slože při jejím rozptýlením výbuchem. Dále slož díky kontrolované vysoké viskozitě neovlivňuje balistickou křivku rotující střely vychýlením jejího těžiště a tím zvyšuje její přesnost.

Výrobu samotné slože předchází příprava fosforu a gumového „gelu“. Bílý fosfor je granulován na částice s průměrnou velikostí 0,45 mm procesem, při kterém je roztavený fosfor intenzivně míchán v horké vodě a je náhle zchlazen přidávkou studené vody. Elastomer je mlet na částice o velikosti 4,8-6,4 mm. Dále je elastomer přidán do rozpouštědla s plastifikátorem, např. lněným olejem, tím je snížena koagulace gumy a zajištěno lepší promísení. Směs má být míchána 2-15 min podle druhu gumy a rozpouštědla. Je důležité dokonalé promísení, jinak může po určitém čase skladování docházet k separaci složek. Poté je směs nechána stát 6-24 hod za vzniku gumového gelu. Směs je velice lepivá a má tendenci ulpívat na stěnách nádoby ve které zraje, proto je vhodné na stěny předem nanést škrobový povlak, který zamezí kontaktu slože s nádobou, a tak usnadní pozdější vyklepnutí směsi ven. Gel je dále míchán

s granulovaným fosforem v mixéru 20-40 min. Proces je prováděn v atmosféře tvořené oxidem uhličitým a při postupném odlévání přebytečné vody.

Doporučené využití je v nerotující munici např. bomby, granáty, stabilizované rakety, nebo některé granáty pro granátometry a v rotující munici zahrnující všechny projektily používané v drážkovaných hlavních např. dělostřelecké granáty. (20)

Woyski a Elmer (21) navrhli slož na bázi plastifikovaného bílého fosforu u které lze dle potřeby ovlivňovat viskozitu viz tabulka č. 3.

Tabulka 3: Příklady navrhované slože a její složení (21)

Příklad slože s	vysokou viskozitou	střední viskozitou	vysokou elasticitou
P ₄ [%]	75	75	68,5
Butadien-styrenový kaučuk [%]	11,2	7,5	–
G-15 (gelová guma) [%]	–	–	4,1
Xylen [%]	13,8	17,5	27,1

Z vlastností slože je zmiňována viskozita jako gelovitá, těstovitá až relativně tuhá hmota. Konzistenci slože lze ovlivnit poměrem pojiva a rozpouštědla. Přidáním až 40 % červeného fosforu lze zvýšit tuhost slože při teplotách nad teplotou tání bílého fosforu. Výhodou je, že červený fosfor není inertní látkou a na rozdíl od pojiva tolik nesnižuje rychlost hoření a zároveň tím není snížena zastírací schopnost slože.

Plastifikace slože napomáhá kontrolované fragmentaci, při které vznikají větší kusy, které hoří déle, a klesají k zemi a teplo je uvolňováno postupně. Velké množství složí připravených podle tohoto patentu bylo testováno v ručních i dělostřeleckých granátech a pumách. V porovnání se složemi na bázi bílého fosforu bylo pozorováno, že se u všech drží hustý dým u země a tvorba sloupového dýmu je omezena na minimum, nebo až zcela.

Autoři navrhují příklad kontinuální výroby. Bílý fosfor je pod vodou roztaven, poté granulován mícháním ve studené vodě a mísen s již připravenou směsí gumy a rozpouštědla v požadovaném poměru. Jako pojivo je doporučován butadienový kaučuk nebo polymethylakrylát. Jako rozpouštědlo je doporučován vhodný uhlovodík pro zvolené pojivo např. xylen.

Využití této slože je zejména pro zastírací účely. Díky velkým lepivým a dlouho hořícím částicím bílého fosforu, může být slož použita i jako zápalná a protipěchotní. (21)

3.1.2. Příklady složí první generace na bázi červeného fosforu

Clay a Elkins (17) navrhli slož založenou na plastifikovaném červeném fosforu uvedená v tabulce č. 4. Slož byla vyvinuta za účelem zajištění snadné výroby a manipulace oproti složím obsahujícím bílý fosfor.

Tabulka 4: Příklad navrhované slože a její složení (17)

	Navrhované složení
P _n [%]	75
Butadien-styrenový kaučuk [%]	2,5
Benzín [%]	22,5

Pro výrobu slože lze použít různá pojiva a rozpouštědla. Jako rozpouštědlo jsou doporučeny uhlovodíky jako je xylen, nebo nafta.

Z fyzikálních vlastností je popsána pouze viskozita slože jako těstovitá, nebo připomínající želé. Rychlost hoření není uvedena, pouze je diskutováno její ovlivnění, konkrétně přidáním plastifikátoru, případně inertní složky jako například vaty, nebo dřevěných či azbestových vláken je rychlost hoření snižována, naopak pro zvýšení rychlosti hoření je doporučeno přidat oxidovadlo např. dusičnan sodný, draselný, nebo barnatý. Při dokonalém promísení je slož stabilní v širokém teplotním rozmezí.

Ke vzájemnému porovnání účinků představované slože a plastifikovaného bílého fosforu byl proveden pokus při kterém byly použity granáty a 100 lb bomby typu M47 naplněné oběma složemi. Z výsledků bylo usouzeno, že slož s plastifikovaným červeným fosforem vyvinula větší množství zastíracího dýmu, který vydržel delší dobu, než tomu bylo u srovnávacích složí. Bylo pozorováno, že na rozdíl od bílého fosforu netvoří sloup.

Pro přípravu slože stačí smíchat roztok isobutyl metakrylátu v benzínu s práškovým fosforem v otevřené nádobě špachtlí. Získanou směs lze zapálit sirkou a produkuje dobré množství zastíracího dýmu. Při nedostatku červeného fosforu je také možné přidat bílý fosfor. V tom případě je nutná příprava pod vodou a objevují se i zdravotní rizika spojená s bílým fosforem. Autoři patentu nedoporučují použití bílého fosforu, je uvedeno pouze jako alternativa. Výroba slože není obtížná a její výhodou je, že lze ji realizovat i v polních podmínkách

Navrhované využití je pro plnění v ručních i dělostřeleckých granátech, leteckých pumách, raketách a podobně. Slož umožňuje snadnější a bezpečnější plnění dlouhých a velkých bomb, oproti složím s bílým fosforem, u kterých bylo obtížné plnění provést bezpečně (17).

Clay a Elkins (16) o 2 roky později upravují předchozí slož tak, že lze využít i nižší množství červeného fosforu. Původní spodní hranici 70 % snížili na 50 % hmotnosti červeného fosforu ve složi. (16)

Fry (22) řeší zejména metodu lepší plastifikace červeného fosforu. Krom toho navrhuje slož stávající se z 95 % červeného fosforu a 5 % butylové gumy. Slož má po lisování hustotu $1,65 \text{ g/cm}^3$ a je uvedeno že zvýšením hustoty lze i zvýšit rychlost hoření. (22)

3.2. Druhá generace složí

S postupem času bylo od zastíracích složí požadováno zejména rychlejší a účinnější vyvinutí dýmu. Ačkoli při použití pouze čistého fosforu je teoretický hmotnostně bilanční faktor maximální, vlastnosti slože a průběh hoření není ideální a nemusí dojít k dokonalému vyhoření slože. Zakrytí velkých objektů, nebo ploch tak trvá neúměrně dlouho a tím je snížení čas trvání dýmové clony a tím i celková účinnost slože (1). Například v současné době je po zastíracích prostředcích Armádou České republiky požadováno, aby byly schopny vytvořit souvislou zastírací clonu v případě individuálních ochranných prostředků do 3 sekund, skupinových do 10 sekund a v případě velkoplošných do 60 sekund (23).

Za účelem dosažení zvýšení rychlostí hoření a celkově lepšímu průběhu hoření slože začalo být do složí přidáváno oxidační činidlo. Nejčastěji je používán dusičnan sodný nebo draselný v kombinaci s červeným fosforem a organickým pojivem. Díky značné afinitě fosforu ke kyslíku lze jako oxidační činidlo využít i vysoce endotermní látku jako je síran vápenatý (1).

3.2.1. Příklady složí druhé generace využívající jako palivo pouze fosfor

Do této kapitoly bylo zahrnuto pouze malé množství složí, které zejména adresují specifické problémy. Slože druhé generace již nepoužívají bílý fosfor.

Buck (24) představil slož uvedenou v tabulce č. 5, zaměřující se zejména na bezpečnost použití. Toho bylo docíleno malým obsahem fosforu a snížením teploty hoření pomocí chloridu amonného. V tomto ohledu představuje alternativu většiny složí produkujících velké množství tepla. Další výhodou slože bylo, že umožňovala shoření fosforu beze zbytku.

Tabulka 5: Příklad navrhované slože a její složení (24)

Navrhované složení	
P_n [%]	10
KNO_3 [%]	30
NH_4Cl [%]	60

Slož se vyznačuje nízkou hygroskopicitou, případná vlhkost je reakčním teplem odpařena a podporuje lepší tvorbu dýmu. Další vlastností slože je nízká teplota hoření při které slož nehoří plamenem ani nejiskří, ale pouze doutná. Chlorid amonný snižuje teplotu hoření slože

svou sublimací, a přitom sám tvoří část dýmu. Pro iniciaci slože je zapotřebí speciální zdroj zápalu. Díky vysoké teplotě, která je potřebná k iniciaci, je slož poměrně bezpečná pro manipulaci. Po dohoření nezůstávají po složi zbytky fosforu, které mohou být potenciálně nebezpečné, z důvodu výskytu nespáleného bílého fosforu.

Pro výrobu je doporučeno smíchat chlorid amonný s dusičnanem draselným a následně k směsi přimíchat červený fosfor. Je možné přidat také pojivo, nebo látky schopné obarvit dým.

Navrhované využití je zejména pro stacionární dlouhodobou tvorbu dýmu. Slož lze také využít jako inertní nosič prostředků proti škůdcům. (24)

Palmer a Ball (11) představují slož uvedenou v tabulce č. 6 snažící se minimalizovat tvorbu fosfanu použitím převařeného lněného oleje a močoviny nebo kyseliny šťavelové.

Tabulka 6: Složení a výsledky experimentu tvorby fosfanu jednotlivých příkladů slože (11)

Příklad slože	1	2	3
P _n [%]	43,7	45,4	100
Bezvodý síran vápenatý [%]	51	51	–
Močovina [%]	3	3	–
Minerální olej (BS 148) [%]	–	0,575	–
Převařený lněný olej [%]	2,3	–	–
Množství uvolněného fosfanu [mg]	1,44	19,85	17,59
Trvání pokusu [d]	25	25	26

Rychlosti hoření slože lze ovlivnit množstvím oxidovadla v poměru k fosforu. Doporučován je poměr 0,5-1,5:1. Citlivost slože ke tření lze snížit přidávkem malého množství minerálního oleje, který lubrikuje slož.

Vyšší stability slože, konkrétně snížení tvorby fosfanu při delším skladování, lze docílit použitím malého množství převařeného lněného oleje. Minerální olej nemá vliv na snížení množství vzniklého fosfanu, naopak provedený test naznačuje, že ho mírně zvyšuje.

Pozornost při výrobě je věnována zejména procesu lití a urychleného zrání slože. Během lití může do slože pronikat vzdušná vlhkost. Tomu je zabráněno přidávkem látek, které se za zvýšené teploty rozkládají a produkují inertní plyn, který zvyšuje tlak a brání tak přístupu vodní páry. Doporučena je močovina, nebo kyselina šťavelová v množství 2-4 %.

Množství uvolňovaného fosfanu bylo testováno následujícím pokusem. Vyzrálá slož o hmotnosti 30 g byla ve skleněné nádobě umístěna do lázně o teplotě 60 °C. Skrz nádobu byl proháněn vzduch o teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 60 % rychlostí 125 cm²/min. Vzduch byl dále probubláván do roztoku chloridu rtuťnatého, kde byl absorbován fosfan. Koncentrace byla

stanovena titrací standardním roztokem chloridu sodného. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 6.

Navrhované použití je jako dýmotvorná látka pro námořní síly například v signálních prostředcích. (11)

Mirabella (25) navrhuje pro průmyslové zpracování slož využití oxidu křemičitého v množství 1 %. Ten omezuje lepidlové vlastnosti slož a tím umožňuje strojové zpracování slož. Pro slož dále navrhuje jako oxidovadlo dusičnan sodný a jako pojivo epoxy pryskyřici. Navrhované využití této slož je pro dělostřelecké granáty ráže 81 mm. (25)

Knapp (26) prezentuje vylepšenou slož uvedenou v tabulce č. 7, vhodnou pro využití při zastírání cílů, která je schopna již po 5 sekundách produkovat hustý dým po dobu 10 minut. Ve složi použil jako oxidovadlo dusičnan sodný a jako pojivo epoxy pryskyřici.

Tabulka 7: obecné složení navrhované slož (26)

Navrhovaná slož	
P_n [%]	75–90
NaNO_3 [%]	10–20
Epoxy pryskyřice [%]	4–10

Citlivost slož na náraz, tření a statický výboj se zvyšuje při rostoucím množství oxidovadla ve složi. Naopak při nízkém obsahu slož hoří pomalu a pomalu se vzněcuje.

Výroba je realizována prvotní přípravou pojiva mísením Eponu 828 a Versamid 40 v poměru 1:1 po dobu 2 min. Poté byl přidán aceton jako rozpouštědlo v poměru 5,7 l na 1,6 kg pojiva a směs byla míchána 5 minut. Posléze bylo do malaxéru vloženo 19,3 kg červeného fosforu a směs pojiva s rozpouštědlem a bylo mícháno 5 minut, byl přidán dusičnan sodný a míchání pokračovalo dalších 10 min. Vzniklá směs byla granulována přes síto s velikostí ok 2,36 mm. Následovala tvorba pelet, pro kterou bylo vhodné využití změkklé směsi díky acetonu. Pro tvorbu jedné pelety bylo asi 43 g slož umístěno do formy, která byla následně lisována po dobu 10 sekund tlakem 87,3 MPa.

Navrhované použití je pro minometné granáty ráže 81 mm v kombinaci s časovanou rozbuškou M85. Použití je zejména pro armádní zastírací účely. (26)

Ruská slož (27) uvedená v tabulce č. 8 navrhující úpravu slož používanou v britském granátu ROF L8AI má za cíl zvýšení zastíracího účinku a prodloužení doby účinnosti dýmu.

Tabulka 8: Složení a vlastnosti navrhované a upravované slož (22)

	navrhovaná slož	předchozí prototyp
P _n [%]	87–91	95
Elastomer obsahující fluor [%]	8–10	–
Grafit [%]	1–3	–
Hustota slož [g/cm ³]	1,82	1,2

Elastomer obsahující fluor plní ve složi zároveň roli oxidačního činidla i pojiva.

Slož je plněna do granátů, které před dopadem explodují a tím rozptýlí a zapálí slož. Výhodou slož je i odolnost vůči nárazu a zrychlení, což umožňuje její využití v dělostřeleckých granátech.

Doporučené využití slož je pro zastírání vlastních jednotek, nebo zadýmení nepřátelských pozic a tím omezení jejich výhledu a palebných možností. (27)²

Ruská slož (28) upravuje složení slož (29)³ uvedené v tabulce č. 9. Namísto toxického chloridu cínatého, využívaného jako flegmatizátor, byl použit netoxický oxid zinečnatý (28). Další alternativou chloridu cínatého bylo použití drahého (27) fluorovaného polymeru.

Tabulka 9: Složení zmiňovaných slož (29; 27; 28)

Příklad slož č.	(29)	(27)	(28)
P _n [%]	97–99	87–91	90–94
SnCl ₂ [%]	1–3	–	–
ZnO ₂ [%]	–	–	3–4
Fluorovaná guma [%]	–	8–10	–
Grafit [%]	2–3	1–3	–
Pyrotechnický grafit [%]	–	–	2–3
Chlorovaný parafín [%]	–	–	1–3

² Pro účely rešerše byl využit anglický překlad německého patentu vytvořený platformou google patents.

³ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

Výhodou použití oxidu zinečnatého je i zvýšení účinnosti dýmu, jelikož se podílí na tvorbě dýmu. Další výhodou je schopnost oxidu zinečnatého neutralizovat kyseliny vznikající při dlouhodobém skladování. (28)⁴

3.2.2. Příklady složí druhé generace využívající kovová paliva

Artz (30) slož uvedenou v tabulce č. 10 schválně použili menší množství oxidovadla, než by bylo potřeba pro kompletní vyhoření veškerého paliva, čímž zajistili pomalé kontrolované hoření.

Tabulka 10: Složení a vlastnosti příkladů slože (30)

Příklad slože	1	2	3
P _n [%]	38,1	46,9	31,3
Mg [%]	4,9	4,6	4,5
NaNO ₃ [%]	28,3	18,3	31,3
Polyesterová pryskyřice R-18 [%]	12,7	14	11,6
Tiracetin [%]	14,7	15,8	–
TMETN [%]	–	–	20,3
PAPI ⁵ [%]	1,3	1,4	0,9
TMP [%]	–	–	0,1
FEAA [%]	0,02	0,02	0,02
Rychlost hoření [mm/s]	0,3	0,15	0,7–0,9

Slož má gumovou konzistenci a její rychlost hoření lze ovlivnit poměrem oxidovadla ku fosforu. Konkrétní rychlosti hoření pro jednotlivé slože jsou uvedeny v tabulce výše.

Slož je necitlivá k nárazu závaží o hmotnosti 2,27 kg padající z výšky 127 cm. Teplota vznícení slože přesahuje 260 °C. Oba testy byly provedeny pro slož č. 1 v tabulce č. 10.

Všechny zmíněné příklady slože hoří žlutým plamenem a produkují velké množství bílého dýmu.

Výroba slože se skládá ze dvou hlavních částí: míchání a odlévání za vakua. Nejdříve je smísen hořčík, červený fosfor, plastifikátor (PAPI, TMETN, triacetin), pojivo a urychlovač zrání (FEAA, TMP). U všech příkladů složí mísení trvalo 15 min při teplotě 43 °C do homogenity

⁴ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

⁵ Poznámka autora: Autoři patentu neuvádějí, o jakou látku se jedná.

směsi. Poté byl přidán dusičnan sodný a míchání pokračovalo za vakua dalších 10 min při teplotě 71 °C. Následně byla slož za vakua odlita do připravených nádob a nechána zrát po dobu 14 hod za teploty 71 °C. Pro iniciaci lze využít jak rozbušky, tak bleskovice. (30)

Autoři patentu (31) zmiňují nevýhodu této slož, kterou je vysoké zastoupení pojiva (20-33 %). Což snižuje zastoupení dýmotvorného fosforu. Další nevýhodou této slož je nízká teplota hoření (700 °C). (31)

Tato slož je určena zejména pro označování cílů díky svému dlouhému a kontrolovanému hoření. Využití nalezne jak v armádním, tak civilním sektoru. (30)

Douda (32) navrhl slož uvedenou v tabulce č. 11 pro dýmové prostředky vyráběné pomocí metody tlačeného lití při použití hořčíku jako paliva oxidovadla a epoxy nebo epoxy-polyglykolové pryskyřice s možným přidavkem oxidu olovnatého pro zvýšení rychlosti hoření.

Všechny slože produkují hustý bílý dým. Diskutované složení, fyzikální vlastnosti a rozměry jednotlivých příkladů složí byly shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 11: Složení a vlastnosti příkladů slože (32)

Příklad slože	1	2	3	4	5
P _n [%]	38	38	42	42	40
Mg [%]	11	11	10	10	12
MnO ₂ [%]	34	3	34	34	30
ZnO [%]	3	3	–	–	–
HgO [%]	–	4	–	4	4
Polyglykolová pryskyřice [%]	8,68	8,68	8,68	8,68	9,52
Epoxidová pryskyřice [%]	5,23	5,23	5,23	5,23	4,48
Hustota [g/cm ³]	1,74	1,72	2,03	2,02	1,92
Hmotnost [g]	190	190	195	182	146
Průměr [mm]	44,7	44,7	44,7	44,7	508
Rychlost hoření [mm/s]	0,388	0,386	0,242	0,257	3,70

Za účelem zvýšení rychlosti hoření slož č. 5 byla slož provrtána 19 děrami o průměru 38,1 mm. (32)

Jonson a Webster (33) uvádějí riziko spojené s použitím hořčíku. Během skladování hořčík reaguje s vlhkostí za vzniku hydroxidu hořečnatého a vodíku, který se v utěsněném systému kumuluje a může dojít až k zapálení a případně explozi munice. (33)

Výroba slože je navržena za využití lití za zvýšeného tlaku, které snižuje nutný podíl pojiva na 10-18 % místo 25-30 % kterých by bylo zapotřebí při použití lití. Oxid rtuťnatý zvyšuje rychlost hoření slože, ale jeho nevýhodou je, že při míchání s červeným fosforem může dojít k samovznícení. Proto musí být nejdříve smíchám červený fosfor s pojivem, řádně zvlhčen a poté můžou být přidány zbylé složky společně s oxidem rtuťnatým.

Navrhované využití tohoto typu složí je pro vojenské účely, a to zejména zastírací a signální.

Liberman (34) navrhuje použití isopropoxidu titaničitého pro stabilizaci fosforu a zároveň upravuje složení ve své době běžně používané námořní signalizační slože uvedené v tabulce č. 12.

Tabulka 12: Složení a vlastnosti upravované a navrhované slože (34)

Příklad slože	Upravovaná slož	1
P _n [%]	51,5	71
Al vločky [%]	–	8
Mg [%]	7,2	–
NaNO ₃ [%]	–	15
MnO ₂ [%]	35,1	–
ZnO [%]	3,1	–
CaCO ₃ [%]	–	1
Isopropoxid titaničitý [%]	–	1
Převařený lněný olej [%]	3,1	–
cis-1,4 polybutedien [%]	–	4
Hustota [g/cm ³]	–	2,05

Liberman také navrhuje různé příklady slože uvedené v tabulce č. 13 mající odlišnou rychlostí hoření

Tabulka 13: Další příklady navrhované slože a její rychlosti hoření (34)

Příklad slože	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P _n [%]	68	68	68	68	68	67	67	58	63	76	71
Al vločky [%]	–	–	–	–	–	5	5	6	6	6	8
Mg [%]	5	5	5	5	5	–	–	–	–	–	–
NaNO ₃ [%]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	12	15
NH ₄ NO ₃ ⁶ [%]	20	20	20	20	20	21	21	27	21	–	–
CaCO ₃ [%]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	–
Isopropoxid titaničitý [%]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	1
Pojivo [%]	4	4	4	4	4	4	4	6	6	4	4
Rychlost hoření [mm/s]	0,22	0,47	0,3	0,32	0,18	0,25	0,37	0,16	0,4	0,28	0,22

Použité pojivo uvedené v tabulce č. 13 bylo pro slož č. 2, 7 a 9 Nordel 2522, slož č. 3 Neopren, slož č. 4 Nordel 1320, slož č. 5 Hytrel, slož č. 6, 8, 10 a 11 Hypalon a slož č. 12 Taktene 1202.

Navrhovaná slož upravuje předešlý typ slože v několika ohledech. Jedním je nahrazení převařeného lněného oleje, který vysychal po 8 hod od míchání a poté byl neúčinný a zároveň slož obsahující lněný olej vykazují poměrně vysokou křehkost a na hranách prasklin může docházet k autoiniciaci. Dalším krokem bylo nahrazení hořčíku vločkovým hliníkem, jelikož hořčík podléhá korozi, přičemž uvolňuje vodík a zároveň urychluje tvorbu fosfanu. Také byl nahrazen oxid manganičitý účinnějším oxidovadlem jako je např. dusičnan sodný, nebo amonný. Pro stabilizaci fosforu byl navíc využit isopropoxid titaničitý, který při kontaktu s vodou vytváří hydroxid titaničitý. Uhličitan vápenatý jakožto lepší prostředek pro adsorpci kyselosti vznikajících během stárnutí slož byl použit místo oxidu zinečnatého. Autor patentu také apeluje na čistotu používaného fosforu. Zejména přítomnost těžkých kovů, jako je například olovo, nebo měď, které mohou katalyzovat tvorbu fosfanu.

Slož je připravována mísením a následným lisováním slož tlakem 68,3 MPa po dobu 3–10 s. Hořením slož, konkrétněji reakcí oxidovadla s kovem, je fosfor odpařován a vytlačován z těla dýmotvorného prostředku. Následně se fosfor při kontaktu se vzduchem okamžitě vzněcuje. Slož tak produkuje dým i plamen.

Doporučené využití slož je pro námořní signalizaci, kde je důležitá dlouhodobá tvora dýmu a také přítomnost plamene pro snadnější identifikaci cíle během špatných světelných podmínek. (34)

⁶ Poznámka autora: Je s podivem, že je jako oxidovadlo využit dusičnan amonný, jelikož u něho za teploty 33 °C dochází k fázovému přechodu doprovázenému změnou objemu (63). To má za následek praskání slož, nebo i roztržení munice, zároveň praskliny ve složi mohou způsobovat nedokonalé hoření nebo naopak autoiniciaci.

Sidorov, Stenkovej, Silin, Kirillova a Korshunov (35)⁷ navrhuje přípravu slože uvedené v tabulce č. 14 při které je možné použití menšího množství rozpouštědla, než je běžně praktikováno. Cílem této úpravy je zrychlení výrobního procesu a snížení bezpečnostního rizika spojeného se zacházením s hořlavými rozpouštědly.

Tabulka 14: Příklady navrhované a srovnávací slože a jejich vlastnosti (32; 35)

Příklad slože	1	2	3	4	5	srovnávací slož (32)
P _n [%]	61	63,4	69	60	71	31–47
Magnalium [%]	11	14,8	17	10	18	–
Mg [%]	–	–	–	–	–	4–5
NaNO ₃ [%]	20	14,8	8	21	6	18–32
Thiokol [%]	4,3	3,6	3,2	4,5	3	35–37
MnO ₂ [%]	0,6	0,5	0,4	0,7	0,3	–
Hexamethylentetramin [%]	0,3	0,2	0,1	3	0,1	–
Difenilguanidin [%]	0,6	0,5	0,2	0,7	0,1	5
Aerosil	0,3	0,5	0,7	0,8	0,2	–
Epoxidová pryskyřice [%]	1,9	1,7	1,4	2	1,3	23
Dýmotvorná schopnost ⁸	1,6	1,8	2	1	0,9	0,8–0,9
Hmotnostně bilanční faktor kyseliny [%]	18	21	20	15	14	10–12

Oxid manganičitý, hexamethylentetramin, difenilguanidin a aerosil plní funkci technologických aditiv (35). Patent (31) uvádí nevýhodu této slože, kterou je velké množství jednotlivých komponent slože, což komplikuje výrobní proces. (31)

Za účelem snížení množství použitého rozpouštědla při výrobě jsou vstupní suroviny nejdříve míseny za sucha a poté je přidán roztok pojiva v acetonu.

Navrhovaná slož je fyzikálně i chemicky stabilní. Zároveň slož vykazuje nízkou citlivost k elektrickému výboji, přičemž její iniciační energie je 0,34 J.

Přídavkem slitiny hliníku a hořčíku jako paliva lze dosáhnout vysoké teploty hoření a tím omezit zpětnou kondenzaci dýmotvorné složky. Navrhovaná zastírací slož vykazuje až 2,5krát lepší dýmotvornou schopnost, než srovnávací slož.

⁷ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

⁸ Poznámka autora: Autoři patentu neuvádí konkrétní definici ani jednotku této veličiny. Uvedené hodnoty byly použity pouze pro porovnání navrhované složky a srovnávací složky.

Autoři patentu uvádějí, že je slož během svého skladování schopna produkovat fosforečnany, které tvoří na kovových površích film zajišťující antikorozi ochranu. Z tohoto důvodu je doporučeno využití slož nejen pro běžné dýmotvorné prostředky, ale i pro dlouhodobé dýmové generátory. (35)

Dillehay (36) se svým návrhem snaží řešit dráždivé a korozivní účinky dýmu vzniklého hořením slož s obsahem fosforu. Představuje řešení spočívající v kombinaci slož na bázi fosforu a slož na bázi organických kyselin v jednom dýmotvorném prostředku. Oxofosforečné kyseliny, vznikající hořením fosforu, jsou neutralizovány použitím oxidů kovů. Vhodné kovy jsou například lithium, sodík, draslík, vápník, stroncium, nebo hořčík. Tímto spojením dvou různých slož vzniká dým, který si zachovává nízkou toxicitu organických kyselin a vysoký zastírací účinek fosforu.

Tabulka 15: Složení a vlastnosti příkladů slož (36)

Příklad slož	1	2	3	4	5	6
P _n [%]	55	55	55	55	55	55
Mg [%]	15	15	15	–	–	–
NaNO ₃ [%]	–	–	–	35	35	35
MnO ₂ [%]	25	25	25	–	–	–
LP/epoxy pryskyřice [%]	–	–	–	5	5	5
Viton A [%]	5	5	5	–	–	–
Kyselina sebaková [%]	40	–	–	40	–	–
Kyselina skořicová [%]	–	45	–	–	45	–
Kyselina tereftalová [%]	–	–	50	–	–	50
Nitrocelulóza [%]	10	10	8	10	10	8
Laktóza [%]	10	–	–	10	–	–
Sacharóza [%]	–	10	10	–	10	10
Al [%]	5	–	–	5	–	–
KClO ₃ [%]	35	30	27	35	30	27
NaHCO ₃ [%]	–	5	5	–	5	5
Zastírací koeficient	225	250	250	225	250	250

Ve všech příkladech složí uvedených v tabulce č. 15 byla slož obsahující červený fosfor použita v množství 20 % celkové hmotnosti obou zkombinovaných složí.

Výrobní proces sestává z postupného lití, kdy je do nádoby nejdříve odlita fosforová slož, tak aby uprostřed vznikl prostor pro organickou slož. Tímto postupem vznikne dýmotvorný prostředek složený ze dvou vzájemně oddělených složí. Po iniciaci hoří obě slož odděleně a jejich dým se mísí.

Navrhované využití této slož je pro tréninkové i bojové účely. (36)

Kolektiv ruských autorů (31) představuje slož uvedenou v tabulce č. 16 obsahující dusičnan amonný jako oxidovadlo, ten je při přípravě slož využívám ve formě vodného roztoku. Slož dále využívá chlorid cíničitý jako flegmatizátor fosforu.

Tabulka 16: Příklad navrhované slož a její složení (31)

Navrhovaná slož	
P _n [%]	54–68
slitina AlMg [%]	6–15
NH ₄ NO ₃ ⁹ [%]	15–30
SnCl ₂ [%]	0,7–1,3
H ₂ O [%]	4–6
Na ₂ SO ₄ [%]	3–5

Za účelem lepší homogenizace slož byl dusičnan amonný použit ve formě zahřátého nasyceného vodného roztoku. Po ochlazení část dusičnanu krystalizuje rovnoměrně v celém objemu slož. Přebytková voda je ze slož odstraněna přidáním bezvodého síranu sodného, který váže vodu do formy hydrátu. (31)¹⁰ Nevýhodou použití chloridu cínatého je jeho vysoká toxicita. (28)

Reznikov a spol. (37) za účelem lepšího promísení oxidovadla se zbytkem slož, navrhuje využití vodného roztoku dusičnanu amonného při přípravě slož.

⁹ viz poznámka pod čarou č. 6

¹⁰ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

Tabulka 17: Složení a vlastnosti příklad slože (37)

	Navrhovaná slož
P _n [%]	60–70
slitina AlMg [%]	4–7
vodný roztok NH ₄ NO ₃ [%] ¹¹	17–20
Karbamid [%]	7–10
Chlorovaný parafinový vosk [%]	2–3

Slož využívá práškovou slitinu hliníku a hořčíku jako vysokoenergetické palivo. Rychlost hoření slož je 1,5–2 mm/s a vyprodukovaný dým vydrží nejméně 5 min. (37)¹²

3.2.3. Příklady složí druhé generace využívající jiná než kovová paliva

Jonson a Webster (33) přicházejí s alternativou slož (32), která řeší její hlavní dva problémy. Prvním je špatná dostupnost oxidu manganičitého v USA, pro které byla slož určena. A druhým je již zmíněný možný vývin vodíku reakcí hořčíku s vlhkostí. Obě tyto komplikace byly vyřešeny nahrazením hořčíku borem a oxid manganičitý síranem vápenatým.

Tabulka 18: Složení a vlastnosti příkladů slož (33)

Příklad slož	1	2	3
P _n [%]	50	50	50
B [%]	3	5	10
CaSO ₄ [%]	44	42	37
Viton A [%]	3	3	3
Rychlost hoření [mm/s]	0,2	0,27	0,32

¹³

Po zapálení všechny slož uvedené v tabulce č. 18 hořely žlutým plamenem a produkovaly hustý bílý dým.

¹¹ viz poznámka pod čarou č. 6

¹² Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu vytvořený platformou google patents.

¹³Poznámka autora: Autoři patentu uvádějí rychlosti hoření slož č. 2 a 3 jako 2,7 a 3,2 cm/s. Pro slož č.1 uvádí 2×10^{-2} cm/s. V porovnání se složí č.1 a ostatními složeními je nepravděpodobné, že by slož č. 2 a 3 hořely 100krát rychleji než ostatní zmíněné slož. Nejspíše se tedy jedná o chybu, a proto jsou uvedeny upravené odpovídající hodnoty.

Výroba je realizována smísením složek za mokra, při použití acetonu jako rozpouštědla. Po promísení se přidá hexan, který sráží polymer, který obaluje pevné částice. Posléze jsou přebytečný aceton a hexan odpařeny.

Navrhované použití je zejména pro vojenské využití jako je signalizace, nebo maskování. (33)

Prähauser a Werke (38) využívají pro slož uvedenou v tabulce č 19 dusičnan guanidinu v kombinaci s červeným fosforem.

Tabulka 19: Příklady navrhované složky a jejich složení (38)

Příklad složky	obecný návrh složky	1	2
P _n [%]	30–50	60	56
[C(NH ₂) ₃]NO ₃ [%]	35–45	40	40
C ₂ Cl ₆ [%]	–	–	4
Pojivo [%]	až 25	–	–

Výhodou použití dusičnanu guanidinu je jeho schopnost neutralizovat vznikající kyseliny, a to jak u dýmů na bázi fosforu, tak i chlorovaných uhlovodíků, při zachování rozumné ceny. Jeho nevýhodou je nutnost udržet nižší teplotu hoření složky, jinak by byl dusičnan guanidinu rozkládán bez vzniku amoniaku, neutralizujícího kyseliny. Tento fakt znemožňuje použití většího množství vysokoenergetických paliv. Jako palivo a regulátor hoření je doporučován práškový zinek. (38)

3.3. Třetí generace složí

Technologický pokrok zejména v oblasti elektroniky a optiky znamenal příchod zařízení využívající infračervené záření například k zobrazování. Jednalo se zejména o termovize, noční vidění, nebo naváděcí systémy využívající tepelnou stopu objektů. S tímto novým požadavkem se musely zastírací složky vypořádat (1; 2). Například Armáda České republiky požaduje, aby zastírací dýmy nejen poskytovaly ochranu ve viditelném spektru záření, ale i v blízkém, středním a vzdáleném spektru infračerveného záření konkrétněji ve vlnových délkách 0,38 μm až 12 μm (23).

Fosfor resp. produkty jeho hoření se vyznačují velice dobrým koeficientem extinkce (α_λ)¹⁴, jsou to tedy velice účinné prostředky pro rozptýl a absorpci záření (1). Mezi složky třetí generace zařadil autor pouze ty, u kterých byly přímo diskutovány účinky v infračerveném spektru.

3.3.1. Příklady složí třetí generace využívající jako palivo pouze fosfor

Simpson (39) představuje složku uvedenou v tabulce č. 20 stávající se převážně z červeného fosforu a malého množství pojiva.

Tabulka 20: Příklad navrhované složky a její složení (39)

	Navrhované složení
P _n [%]	95
Butadien-styrenová guma [%]	4,55
Uhlíková čern [%]	0,45

Pro použití je doporučován fosfor o maximální velikosti částic 3,2 mm. Větší částice by po rozptýlení nestíhaly vyhořet a padaly by na zem, čímž by byla snížena celková účinnost složky. Po smísení fosforu a pojiva je doporučeno vzniklé granule posypat střelným prachem bez obsahu síry tvořícím 1–2 % hmotnosti celé složky. Střelný prach omezuje slepování jednotlivých zrn a zajišťuje lepší rozptýlení granulí v prostoru po iniciaci výbušinou.

Dým tvořený touto složkou je účinný déle než 30 s. Hoření fosforu nejdříve vytváří jednotnou emisi infračerveného záření v celém prostoru, kde byla složka rozptýlena. Po ochlazení dýmu je aerosol schopen pohlcovat, nebo rozptylovat infračervené záření především v rozsahu 10–14 μm. Bylo pozorováno, že laserové paprsky nejsou schopny dýmem projít. Tím je zajištěna ochrana i před laserem naváděnými zbraněmi a laserovými dálkoměry.

Doporučené využití je zejména pro armádní účely v dýmotvorných prostředcích. (39)

¹⁴ Z Lambert-Beerova zákona $\alpha_\lambda = -\frac{\ln T}{lc}$, absorpční koeficient je také nazývaný zastírací, nebo maskovací schopnost

Guest, Topping a McGregor (40) Navrhují lisovanou slož skládající se z 70–75 % červeného fosforu a 20–30 % pojiva na bázi polymerního voskovitého materiálu.

Výroba je realizována lisováním. Slož je navržena pro využití v kombinaci s výbušinou, která svou explozí disperguje a zároveň zapaluje slož.

Navrhované využití slož je pro zastírací účely v ručních, minometných a dělostřeleckých granátech, pumách a pro infračervené klamné cíle.

3.3.2. Příklady složí třetí generace využívající kovová paliva

V kombinaci s kovovými palivy je ve složi z Německa (41) uvedené v tabulce č. 21 využít peroxidisíran jako okysličovadlo. Vzhledem k jeho výhodným vlastnostem jeho zastoupení ve složi nemusí být tak vysoké a umožňuje zvýšit podíl dýmotvorného fosforu. Peroxidisíran také usnadňuje zapálení slož, díky čemuž může být slož lisována za vyššího tlaku při zachování stejného iniciačního zdroje.

Tabulka 21: Příklady navrhované slože a její složení (41)

Příklad slože	1	2	3
P _n [%]	31–47	55–75	65
Mg [%]	4–5	–	–
Reaktivní kov [%]	–	2–8	5
NaNO ₃ /KNO ₃ [%]	18–32	17,5	–
K ₂ S ₂ O ₈ [%]	–	14–22	18
Pojivo a plastifikátor [%]	25–35	4–20	12

(41)

Němečtí autoři (42) patentují slož uvedenou v tabulce č. 22, která je díky své schopnosti odolávat vysokému přetížení vhodná pro využití v dělostřeleckých granátech.

Tabulka 22: Příklad slože a její vlastnosti (42)

Navrhované složení	
P _n [%]	65
Mg [%]	5
K ₂ S ₂ O ₈ [%]	18
Elastomer [%]	12
Hustota [g/cm ³]	1,6–1,75

Jako pojivo jsou doporučovány polymery známé pod komerčním názvem jako Vestamid, nebo Macroplast. V kombinaci s peroxidisíranem lze využít menší množství oxidovadla jako je například dusičnan sodný a draselný.

Peroxodisíran draselný byl zvolen jako oxidační činidlo z několika důvodů. Nejvýznamnější předností je v porovnání s běžně používanými dusičnany vyšší obsah využitelného kyslíku, což usnadňuje iniciaci slisované slože a také umožňuje použití většího množství pojiva při zachování stejného množství dýmotvorného fosforu. Další výhodou jsou jeho reakční produkty oxid sírový a siřičitý, které jsou schopné dodatečného zastíracího účinku. Konkrétně oxid sírový je schopen absorpce záření o vlnových délkách 3–5 μm a oxid siřičitý absorbuje ve vlnových délkách 8–14 μm. Naopak při použití dusičnanů vzniká dusík, který infračervené záření nijak neovlivňuje. Při reakci dusičnanů sice může vznikat malé množství oxidů dusíku schopných absorpce infračerveného záření, ty jsou ovšem za vysoké teploty při hoření slože redukovány na dusík. Poslední zmiňovanou výhodou je schopnost peroxidisíranu během skladování reagovat v malém množství s fosforem za tvorby kyseliny fosforečné, která vytváří dodatečné zesíťování slože a tím dále podporuje její mechanickou odolnost¹⁵.

Slož je připravována pro použití v munici pomocí lisování tlakem 45–55 MPa. Slož je schopna odolávat zrychlení až 18 000 G bez nutnosti použití vnitřní výztuhy munice.

Doporučené využití je v dělostřeleckých granátech, nebo jiné munici vyžadující značnou mechanickou odolnost slože. (42)

Halfar, Klusáček, Navrátil, Halfar a Malý (43) představují českou slož využívající dusičnany rubidia, nebo cesia, které svým rozkladem zvyšují zastírací schopnosti dýmu v infračerveném spektru.

¹⁵ Poznámka autora: Je s podivem, že je tvorba kyseliny fosforečné považována za výhodu, jelikož je silně korozivní, je nasnadě jejím vzniku naopak předcházet. Z tohoto důvodu někteří autoři patentů přidávají stabilizátory a plastifikátory fosforu, nebo látky schopné kyselinu fosforečnou neutralizovat.

Tabulka 23: Příklady navrhované slože a jejich složení (43)

Příklad slože	1	2
P _n [%]	70	60
Mg [%]	3	10
NaNO ₃ [%]	10	15
CsNO ₃ [%]	10	–
RbNO ₃ [%]	–	5
Epoxidová pryskyřice [%]	7	10

Slož uvedená v tabulce č. 23 vykazuje účinnost tvorby aerodisperze vyšší než 95 % a je stabilní při skladování v uzavřeném obalu nejméně 10 let. Slož obsahuje dostatečné množství oxidovadla pro dokonalé spálení fosforu i bez přístupu vzdušného kyslíku. Dým tvořený touto složí má vysokou zastírací schopnost: 11–12 m²/g ve viditelném spektru a 0,6–0,7 m²/g v rozsahu vlnových délek 3–5 μm a 8–14 μm.

Výroba slož zahrnuje postupné mísení za mokra, lisování a následné vytvrzování po dobu jednoho dne.

Doporučené použití slož je zejména pro armádní účely při zastírání pozemních objektů před průzkumnými a palebnými systémy. (43)

Włodarczyk, Paplinski a Cudzilo (44)¹⁶ navrhuji pro zvýšení bezpečnosti při práci se složí způsob přípravy, při kterém jsou využita dvě různá pojiva.

Výroba slož je realizována smísením oxidovadla, kovového paliva a šelaku, SPCW, nebo polyvinylchloridu a rozpouštědly těchto polymerů. Odpařením rozpouštědla vzniknou granule, ke kterým je přidán červený fosfor a polystyren rozpustný v tetrachlormetanu¹⁷, který nerozpouští již připravené granule. Po odpaření rozpouštědla vznikají granule slož obalené fosforem, čímž je omezen kontakt fosforu s oxidovadlem a zvýšena bezpečnost slož.

Slož uvedená v tabulce č. 24 je schopna tvořit dým o koncentraci 2–4 g/m³ o teplotě převyšující 50 °C 15–20 s po dohoření slož. Dým o šířce 15 m je schopen úplně zastínit laser dálkoměru Nd:YAG, který využívá záření o vlnové délce 1,06 μm a laser dálkoměru TEA.CO₂ pracující se zářením o vlnové délce 10,6 μm je dýmem z 90 % zastřen.

¹⁶ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad polského patentu platformou google patents.

¹⁷ Poznámka autora: S ohledem na toxikologickou a ekologickou problematiku je s podivem, že je využit tetrachlormetan.

Tabulka 24: Příklady slože a jejich vlastnosti (44)

Příklad slože	1	2	3	4	5
P _n [%]	53,2	50	58,3	50	50
Mg [%]	19,1	–	–	22,5	22,5
Al [%]	–	15,9	–	–	–
slitina AlMg 3:4 [%]	–	–	20,8	–	–
KNO ₃ [%]	19,1	15	–	20,25	–
PTFE [%]	–	25	14,6	–	20,25
Šelak [%]	4,3	–	–	–	–
PS [%]	4,3	4,55	2,1	4	4
SPCW [%] ¹⁸	–	4,55	4,2	–	–
PVC [%]	–	–	–	3,25	3,25
Reakční teplo [kJ/g]	–	–	–	2,56	3,1
Rychlost hoření [mm/s]	–	–	–	2,1	1,05
Vypočtená adiabatická teplota [°C]	–	–	–	1097	1177
Hmotnostně bilanční faktor [%]	–	–	–	78	80

Raupp, Brand, Lang a Kukla (45)¹⁹ řeší konstrukci munice systému pro ochranu bojových vozidel, zejména tanků. V rámci svého patentu představují i slož uvedenou v tabulce č. 25, kterou lze v kombinaci s tímto systémem využít pro ochranu před vizuálním i infračerveným pozorováním a raketami, dálkoměry využívajícími laser, nebo infračervené záření.

Tabulka 25: Příklad navrhované slože a její složení (45)

Navrhované složení	
P _n [%]	66
Mg [%]	12
KNO ₃ [%]	16 ²⁰
Pojivo [%]	6

¹⁸ Poznámka autora: Autoři patentu neuvádějí, o jakou látku se jedná.

¹⁹ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad německého patentu platformou google patents.

²⁰ Poznámka autora: Autoři patentu uvádějí množství dusičnanu draselného jako 66 % hmotnosti slože. Jedná se nejspíše o chybu, nevycházelo by množství do 100 %, také v obecném složení autoři patentu uvádějí množství oxidovadla jako 0–24 % hmotnosti slože. Skutečné množství by mělo odpovídat 16 %.

Perez, Mateos a Valiente (46) navrhuji slož uvedenou v tabulce č. 26 využívající dusičnan barnatý jako oxidovadlo a zároveň pro podporu zastíracího účinku v infračerveném spektru. Polyvinylchlorid plní roli pojiva a také absorpcí tepla pro vlastní odpar reguluje hoření.

Tabulka 26: Složení a vlastnosti příkladů slož (46)

Příklad slož	1	2
P _n [%]	61	66
Mg [%]	19	14
Ba(NO ₃) ₂ [%]	14	14
PVC [%]	6	6
rychlost hoření [mm/s]	1,32	0,82
hustota [g/cm ³]	1,3	1,3

Dým je schopen zastírání v oblasti infračerveného záření o vlnových délkách 0,4–13 μm. (46)²¹ Autoři patentu provedli test (47) účinků této slož, ze kterého vyplývá, že je slož schopna vytvořit dým, který zajišťuje 100 % krytí ve spektru viditelného záření. Transmittance prošlého záření ve střední a vzdálené oblasti infračerveného spektra vykazovala hodnotu 0,3. (47)

Matsunaga, Suzuki a Suzuki (48) řeší vztah vlastností slož na použitém pojivu. Konkrétně mez pevnosti v tlaku a rychlost hoření při použití glycidyl-azidového polymeru (GAP), polyethylen glykolu (PEG) a Vitonu A. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 28.

Bylo zjištěno, že PEG a Viton A zvyšují mez pevnosti v tlaku v lomu, ale snižují rychlost hoření slož. Naopak GAP snižuje mez pevnosti v tlaku, ale zvyšuje rychlost hoření. Změnami poměru různých pojiv tak lze nastavit parametry slož dle konkrétních potřeb. Zároveň bylo pozorováno, že použitá pojiva výrazně neovlivňují účinnost dýmu.

Diskutováno je také to, že PEG při svém hoření produkuje vodu a tím podporuje hydrataci oxidu fosforečného čímž urychluje tvorbu dýmu.

²¹ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad španělského patentu platformou google patents.

Tabulka 27: Příklady a složení testovaných složí (48)

Příklad slože	1	2	3	4	5	6
P _n [%]	65	65	65	65	65	60
Mg [%]	7,5	6,9	6,25	8	6	5
Zr/Ni [%]	–	–	–	–	–	7
K ₂ S ₂ O ₈ [%]	22,5	20,6	18,8	24	24	–
CsNO ₃ [%]	–	–	–	–	–	23
GAP:PEG [%]	5	7,5	10	–	–	–
GAP:Viton A [%]	–	–	–	3	11	–
Polybutadyen [%]	–	–	–	–	–	5

Každá slož uvedená v tabulce č. 27 byla připravena pětkrát pokaždé s jiným vzájemným poměrem poživ.

Tabulka 28: Příklady složí a jejich vlastnosti (48)

Příklad slože	7	8		
P _n [%]	65	65	–	–
K ₂ S ₂ O ₈ [%]	30	27	–	–
GAP:PEG = 1:1 [%]	5	–	–	–
GAP:PEG = 1:4 [%]	–	8	–	–
GAP [%]	–	–	5	–
PEG [%]	–	–	–	5
Rychlost hoření [mm/s]	2,7	3,7	0,9	4
Mez pevnosti v tlaku [N/mm ²]	1,7	0,11	0,4	0,18

Autoři patentu uvádí, že využití diskutované slože může být mimo zastíracích účelů i pro generátory dýmu, které znemožňují infračervenou fluoroskopii a tím chrání důležité objekty a předchází zločinu²². (48)²³

²²Poznámka autora: Infračervené záření se využívá v kriminalistice zejména pro odhalování stop na místě činu např. krve (61). Metoda infračervené fluoroskopie ani její využití při páchání zločinu nebyla nalezena v žádném jiném zdroji. Fluoroskopie využívá rentgenové záření a ve spojení se zločinemjí lze nalézt ve forenzní patologii. (62)

²³ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad japonského patentu platformou google patents.

Ochrana zejména před nepřátelskými raketami naváděnými pomocí infračerveného záření je řešena v patentu (49). Mimo účinku zastíracích dýmů je navrženo i použití hořících částí slože jako světlic. Ty plní roli klamného cíle a přispívají tím ke zvýšení ochrany cíle.

Tabulka 29: Složení příkladů slože (49)

	Slož pro klamné cíle	Slož pro dýmotvorné prostředky
P _n [%]	60–80	60–80
Mg/Al [%]	5–10	0–10
NO ₃ ⁻ [%]	19–23	5–20
Pojivo [%]	5	5–20

Pro obě slože uvedené v tabulce č. 29 jsou doporučovány dusičnany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. (49)²⁴

Varenykh, Emel'janov, Vagonov a Zakharova (50) navrhuje slož využívající ftoroplast (fluorovanou gumu) jako oxidační činidlo a zároveň i jako flegmatizátor.

Tabulka 30: Zmiňované slože a jejich složení (50)

	předchozí slož	navrhovaná slož
P _n [%]	61–69	63–70
Slitina AlMg [%]	11–17	14–18
NaNO ₃ [%]	8–20	3–5
Ftoroplast [%]	–	4–8
Thiokol [%]	3,2–4,3	4,5–5,5
Epoxy pryskyřice [%]	1,4–1,9	–
MnO ₂ [%]	0,4–0,6	0,3–0,7
Hexamethylenetetramin [%]	0,1–0,3	–
Diphenylguanidin [%]	0,2–0,6	–
Dibutylftalát [%]	–	0,5–1,5
Aerosil/grafit [%]	–	0,5–1,6

²⁴ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad japonského patentu platformou google patents.

Navrhované složi v tabulce č. 30 využívá červený fosfor ve formě granulí obsahujících 87-92 % červeného fosforu, 8–10 % ftoroplastu a 0,5–2,5 % grafitu. Granulovaná forma červeného fosforu byla upřednostněna před práškovou formou z důvodu zvýšení bezpečnosti výrobního procesu.

Ve složích byl použit oxid manganičitý a hexamethylenetetramin jako vytvrzovací přísady, difenylguanidin jako urychlovač zrání polyméru, aerosil nebo grafit jako technologická aditiva. Ftoroplast ve složi plní funkci jak flegmatizátoru, tak oxidačního činidla, tak i paliva.

Slož o hmotnosti 1,3 kg vylisovaná do válce o průměru 81 mm a délce 220 mm vyprodukovala během 10–20 s dým schopný zastřít plochu 10×30 m. Celková doba tvorby dýmu byla 1-1,5 min. Další vlastnosti slože jsou uvedeny v tabulce č. 31.

Tabulka 31: Vlastnosti navrhované slože (50)

Vlastnosti navrhované slože	hodnoty
Třída a stupeň relativního nebezpečí ručních prací při tření	10 (vysoká)
Třída a stupeň relativního nebezpečí při nárazu	3 (vysoká)
Stupeň citlivosti na elektrickou jiskru	Nízká
TNT ekvivalent	0,05
Teplota vznícení [°C] (za dobu 5 s)	721
Rychlost hoření [mm/s]	0,4–0,5
Zastírací schopnost [m ² /g]:	
0,4-0,76 μm	8–9
0,76-1,5 μm	2,0–2,3
1,5-5,0 μm	0,7–0,75
5,0-14,0 μm	0,8–0,9

Doporučené využití slože je zejména pro vojenské zastírací účely. (50)²⁵

Následující ruská slož (51) uvedená v tabulce č. 32 upravuje složení slože (27) přidávkem zpomalovače hoření pro dlouhodobější tvorbu dýmu.

²⁵ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

Tabulka 32: Příklad navrhované slože a jeho složení (51)

	Navrhované složení
P _n [%]	64–72
Mg [%]	4–5
KNO ₃ /NH ₄ NO ₃ [%] ²⁶	19–23
Karbamid/thiomočovina [%]	7–10
Chlorovaný parafinový vosk [%]	2–3

Slož je schopna hořet i bez přístupu vzduchu rychlostí 0,2–0,3 mm/s. Chlorovaný parafinový vosk zpomaluje rychlost hoření slože a podporuje disperzi vznikajícího aerosolu.

Doporučené využití je pro dýmotvorné prostředky. (51)²⁷

3.3.3. Příklady složí třetí generace využívající nekovová paliva

Weber (53) shrnuje zastírací slože využívající různé dýmotvorné látky např chloristany, nebo hexachloroetan. Mezi nimi zmiňuje i slože na bázi červeného fosforu uvedené v tabulce č. 33.

Tabulka 33: Příklady navrhované slože a jejich složení (53)

Příklad slože č.	1	2	3	4
P _n [%]	55	55	43,75	43,75
Slitina Zr/Ni 70:30 [%]	12	6	–	4,75
Mg [%]	–	4	–	–
Al [%]	–	5	–	–
B [%]	–	–	6	6
Ti [%]	–	–	4,75	–
CsNO ₃ [%]	23	20	33	33
Butadien [%]	10	10	–	–
Polybutanon [%]	–	–	12,5	–
Macroplast 8202 [%]	–	–	–	12,5

²⁶ viz poznámka pod čarou č. 6

²⁷ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad ruského patentu platformou google patents.

Bylo pozorováno, že přidavkem cesné soli lze zvýšit účinnost dýmu ve vlnových délkách 3,5 μm a 10 μm až na 95–100 %. Účinky cesia byly pozorovány i u složích na bázi hexachlorethanu, nebo chloristanů. (53)²⁸

Koch a Schneder (54) uvádějí slož s zastíracím účinkem i proti elektromagnetickému záření o frekvencích 35, 94, 140 a 220 GHz. Pro tento účel byla do slože uvedené v tabulce č.34 přimíchána vlákna tvořící dipóly.

Tabulka 34: Příklad navrhované slože a její složení (54)

	Navrhovaná slož
P _n [%]	50,1
Si [%]	4
B [%]	4
Zr [%]	4
KNO ₃ [%]	18
Makroplastické pojivo [%]	18
Předem upravená vlákna [%]	1,8

Pro stínění radarového záření mohou být využita grafitová vlákna, nebo keramická např. z oxidu zirkoničitého nebo hlinitého. Ideální rozměry vláken jsou 1–30 mm délka a 0.001-0.1 mm šířka. Vlákna se upravují třepáním v nasyceném roztoku sulfidu fosforečném následně jsou ponořeny do suspenze obsahující 50 % červeného fosforu, 25 % bis-(m-cyclopentadienylu) železa, 25 % dusičnanu draselného a 2 % novolaku.

Tablety hotové slože o rozměrech 7 mm výška a 74 mm průměr hoří 27 s.

Dým této slože je schopen snižovat procházející viditelné a infračervené záření o 95 % a elektromagnetické záření o frekvencích 35, 94, 140 a 220 GHz snižuje o 20 GHz. Proto je tato slož navrhována pro clonění viditelného, infračerveného i radarového záření při kamufláži, nebo použití klamných cílů. (54)

²⁸ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad španělského patentu platformou google patents.

Koch a Dochnahl (55) navrhuje slož, jejíž zastírací účinek v oblasti infračerveného spektra spočívá zejména ve vyzařování infračerveného záření. Proto jsou využívány dusičnany alkalických kovů jako oxidační činidla. Produkty redukce těchto činidel jsou oxidy, následně hydroxidy po styku se vzdušnou vlhkostí. S kyselinou fosforečnou a vodou vytvářejí hydroxidy alkalických kovů hydratované dihydrogenfosforečnany. Každá z těchto reakcí produkuje teplo a vzniklý dým může dosahovat teploty až 300 °C.

Tabulka 35: Příklad navrhované slože a její složení (55)

Navrhované složení	
P _n [%]	51
Si [%]	4,1
B [%]	4,1
Zr [%]	4,1
KNO ₃ [%]	18,4
Makroplastické pojivo [%]	18,4

Výroba slože uvedené v tabulce č. 35 spočívá v mísení za mokra a následném lisování do tablet. Slož o hmotnosti 42 g vylisovaná do prstenců o vnějším průměru 57 mm, vnitřním průměru 15 mm a výškou 10 mm hořela 35 sekund a produkovala hustý bílý dým.

Slož vytváří dým neproniknutelný viditelným a infračerveným zářením o vlnových délkách 3-5, 8-14 μm ve kterých je dým silně emisivní. Doba vyzařování je 50–200 s. Přejídné kovy jako zirkonium nebo železo jsou společně s křemíkem a borem využívány pro velké množství tepla, které se při jejich hoření uvolňuje. Toto teplo je předáno vznikajícímu aerosolu, který je tak lépe schopen vyzařovat v nízkém infračerveném spektru. Ozáření cílů touto složí přesahuje 95 %.

Doporučené využití této slože je pro kamufláž a klamné cíle. (55)²⁹

²⁹ Poznámka autora: Byl nalezen obsahem totožný patent KR20130094090A publikovaný jihokorejskými autory (60) 9 let po publikaci Kocha a Schneidera.

Koch (56) navrhuje slož využívající monokrystalický křemík a případně grafit pro zlepšení vlastností slože uvedené v tabulce č. 36.

Tabulka 36: Příklady navrhované slože a její složení (56)

Příklad slože	1	2
P _n [%]	65	60
Si [%]	15	17,5
KNO ₃ [%]	15	17,5
Polyakrylát HyTemp 4454 [%]	3	3
Grafit [%]	2	2

Ve složi je využit monokrystalický křemík jako palivo. Tím je zvýšena jak rychlost hoření slože, tak je podporováno odpařování fosforu, čímž je zvýšena rychlost tvorby dýmu. Produkt hoření křemíku oxid křemičitý je částečně strháván dýmem, ve kterém podporuje stínění infračerveného záření.

Kochem je také doporučeno použití grafitu, který zvyšuje bezpečnost slože. Grafit je schopen při zpracovávání slože snižovat tření. Dále díky své elektrické vodivosti omezuje generování elektrostatického náboje na složi. Grafit je také tepelně vodivý, čím redukuje lokální ohřev slože.

Citlivost k nárazu a ke zrychlení slože lze snížit přidáním plastifikátorů, jako je například dioktyladipát (DOA), isodecylperlagonát (IDP) nebo dioktylfthalát (DOP). Díky tomu lze slož bezpečně používat v dělostřeleckých, nebo minometných granátech.

Dým produkovaný touto složí je schopen relativně dlouhodobé emise infračerveného záření ve střední a dlouhé oblasti infračerveného záření. Oba příklady slože tvoří rychle hustý bílý dým s dobrým zastíracím účinkem. Slož č. 2 v tabulce č. 36 hoří o 50 % rychleji, než slož č. 1.

Doporučené využití této slože je pro plnění ručních, dělostřeleckých a minometných granátů. (56)³⁰

³⁰ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad německého patentu platformou google patents.

Z Jižní Koreje (57) přichází návrh slože využívající, za účelem docílení zastíracího účinku ve viditelném, infračerveném i rádiovém spektru elektromagnetického vlnění, červený fosfor, sloučeniny alkalických a přechodných kovů v kombinaci s upravenými grafitovými vlákny.

Tabulka 37: Příklad navrhované slože a jeho složení (57)

	Navrhované složení
Předem upravený grafit [%]	43
Mg [%]	2
B [%]	2,9
Zr [%]	2,9
Fe ₂ O ₃ [%]	35,7
KNO ₃ [%]	9,7
Polymerové pojivo [%]	3,8

Pro přípravu slože byly výše uvedené látky přimíchány k červenému fosforu. Doporučený celkový podíl fosforu ve loži je 30–50 %. Slož o hmotnosti 42 g byla vylisována do pelet ve tvaru prstence o vnějším průměru 57 mm, vnitřním průměru 15 mm a výškou 10 mm, hořela 15 sekund a produkovala hustý bílý dým. Dým vydržel účinný neméně 20 s.

Doporučené využití slože je pro zastírací účely a krytí před zářením různých vlnových délek. (57)³¹

³¹ Pro účely rešerše byl využit anglický překlad jihokorejského patentu platformou google patents.

3.4. Čtvrtá generace složí

Čtvrtá generace složí si dává za cíl odstranění největších problémů při používání červeného fosforu. Těmito problémy jsou zejména hydrolýza červeného fosforu zapříčínující vznik fosfanu a kyseliny fosforečné a vysoká citlivost červeného fosforu ke tření, nárazu i elektrickému výboji. Obě tyto skutečnosti znesnadňují zacházení s pyrotechnickými složemi obsahujícími červený fosfor a představují bezpečnostní riziko (58). Bylo také diskutováno použití černého fosforu v souvislosti se snížením citlivosti červeného fosforu k mechanickým i elektrostatickým podnětům (59). Nevýhodou tohoto řešení ovšem představuje ekonomická dostupnost černého fosforu a jeho schopnost hydrolýzy za vzniku fosfanu a kyseliny fosforečné, stejně jako tomu je při použití červeného fosforu. Z tohoto důvodu není v této generaci složí využíván fosfor ve své elementární formě, ale ve formě sloučeniny, která je stabilnější při zachování požadované účinnosti. Takovou sloučeninou je zejména nitrid fosforečný. Jedná se o bezbarvou látku, která ovšem z technologických důvodů často obsahuje stopové množství nitridů s vyšším obsahem fosforu, které ji zbarvují do červena. Nitrid fosforečný je necitlivý k nárazu kladivem, tření tloučkem i elektrickému výboji. Za pokojové teploty nereaguje s vodou a hydrolyzuje až za teploty 180 °C (58).

Slože čtvrté generace udávají aktuální směr vývoje dýmotvorných složí, kterým je zejména využívání nitridů fosforu jako dýmotvorné látky. (58)

3.4.1. Příklady složí čtvrté generace

Koch (59) navrhuje pro dýmotvorné složy využít černý fosfor místo červeného (59). Fosfor podléhá hydrolýze za vzniku fosfanu na atomech, které se dále nevážou s dalšími atomy fosforu. Z tohoto důvodu hydrolyzuje červený amorfni fosfor ve větší míře než černý, u kterého je hydrolýza možná pouze na stěnách krystalů (58). Také případný výskyt stopového množství bílého fosforu, který může zapříčinit samovznícení, je vyloučený. Černý (krystalický) fosfor je nejstabilnější alotropickou modifikací fosforu a vzněcuje se až při 400 °C, tím je snížena i citlivost ke tření, nárazu či tlaku. Další výhodou černého fosforu je jeho vysoká hustota okolo 2,69 g/cm³ tím je zvýšen hmotnostně bilanční faktor. Zmiňován je také fakt, že jako polovodič snižuje riziko elektrostatického výboje a tím i nebezpečí vznícení. Pro tyto své vlastnosti může být černý fosfor účinnější a bezpečnější látkou pro využití v pyrotechnických složích. (59)³²

³² Pozn. autora: Kochneřeší cenu černého fosforu (51 300 Kč/g) (65), která je oproti ceně červeného fosforu (1 300 Kč/g) (66) o srovnatelné kvalitě skoro 50 × vyšší. Nabízí se tedy otázka ekonomické stránky využití černého fosforu.

Koch (58) také patentuje slož využívající nitrid fosforečný jako palivo pro zdroj dýmotvorného fosforu.

Tabulka 38: Příklady slože a jejich složení (58)

Příklad slože	1	2	3	4
P ₃ N ₅ [%]	65	70	72	69
B ₄ C [%]	–	5	–	–
ZrH [%]	–	–	5,5	–
B [%]	–	–	–	3
NaNO ₃ [%]	33	–	–	–
KNO ₃ [%]	–	22,5	20	–
CsNO ₃ [%]	–	–	–	25,5
PVA [%]	2	2,5	–	2,5
Polychloropren [%]	–	–	2,5	–

Všechny slože uvedené v tabulce č. 38 hoří jasným žlutým plamenem a produkují hustý dým. Slož není citlivá ke tření o síle 355 N a nárazu o energii 30 J. Podle stanovy NATO AOP-39 může být tato slož využita v munici označované jako necitlivá. Zároveň testový protokol NATO AOP-4679 uvádí, že tato slož neprodukuje fosfan.

Koch zmiňuje možnost využití i jiných běžně používaných paliv, nebo jejich karbidů, hydridů, a fosfidů, přičemž ale kategoricky vylučuje fosfidy hliníku a hořčíku, které mohou uvolňovat fosfan a částečně i difosfan, který se vzněcuje při kontaktu se vzdušnou vlhkostí.

Doporučené využití slože je pro zastírací účely při použití v mechanicky nabíjených municích střední a velké ráže využívaných například v dělostřeleckých zbraních nebo minometech. Také jejím použitím lze vyrobit munici, která může být dlouho skladována bez nutnosti větší údržby. (58)

4. ZÁVĚR

Dýmotvorné prostředky, jejichž součástí mohou být zastírací složky, jsou velice důležitou součástí výzbroje armád. Složky v dnešní době musí být schopny zastíracího účinku nejen ve viditelném ale i v infračerveném spektru elektromagnetického záření. Pro tyto účely se skvěle hodí fosfor jakožto látka s nejvyšším dosud známým zastíracím účinkem. V kombinaci s fosforem jsou běžně využívána oxidovadla, paliva a pojiva. Mezi nejčastěji používaná oxidovadla patří bezesporu dusičnany sodný, nebo draselný, které byly oba navrhovány 11 patenty z 32 patentů diskutujících využití oxidovadel. V případě potřeby okysličovadla, které je schopné uvolnit větší množství kyslíku, lze využít peroxodisíran draselný, který navrhovaly 3 patenty. Pro zvýšení zastíracího účinku v infračerveném spektru záření je vhodné využití dusičnanu cesného, rubidného, nebo barnatého, tyto dusičnany byly navrhovány od přelomu tisíciletí a to celkově 5 patenty. Nejčastěji zastoupenými palivy jsou mimo fosforu hořčík, hliník, bór, zirkonium nebo křemík. Použití paliv pro dýmotvorné složky bylo diskutováno celkem ve 26 patentech. Konkrétně hořčík byl navrhován 16krát, hliník a slitina hliníku a hořčíku 5krát, bór 7krát, zirkonium 6krát a křemík 3krát. Nekovová paliva se začala objevovat od 70. let minulého století a představují alternativu hořčíku a hliníku. Jako pojivo lze využít velké množství polymerů např. syntetické kaučuky, PVC, PVA, Viton A a mnoho dalších. Pro přípravu složky je také možné použití i různých plastifikátorů, stabilizátorů a jiných technologických aditiv.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Koch, E.-Ch. Special Materials in Pyrotechnics: V. Military Applications of Phosphorus and its Compounds. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2008, Sv. 33, 3.
2. Klusáček, L. Maskovací dýmy jako perspektivní obranné opatření. Chemické listy. 1998, Sv. 92, stránky 735-741.
3. Koch, E.-Ch. Special Materials in Pyrotechnics: IV. The Chemistry of Phosphorus and its Compounds. Journal of Pyrotechnics. 2005, Sv. 39, 21.
4. White phosphorus. who.int. [Online] 15. 1 2024. [Citace: 15. 3 2024.] <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/white-phosphorus>.
5. Safety Related Aspects of Red Phosphorus Based Smoke Munitions. Smit, K. J. Canberra : 6th Australian Explosives Ordnance Symposium (PARARI 2003), 2003.
6. Conkling, J.A.; Mocella, Ch.J. Chemistry of pyrotechnics. Boca Raton : CRC Press, 2019. 9781138079922.
7. Lewis, R. J. Sr. Papaverine (PAH000). Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 12. New Jersey : John Wiley & Sons, 2012, Sv. 1-5.
8. UN. generální shromáždění, (27.shrom.:1972). United Nations digital library. General and complete disarmament. [Online] 1973. [Citace: 4. 14 2024.] <https://digitallibrary.un.org/record/644183?v=pdf>.
9. Huges, J. P. W.; Baron, R. D.; Buckland, H.; Cooke, M. A.; Craig, J. D. Phosphorous necrosis of the jaw: a present-day study. British journal of industrial medicine. 1962, Sv. 19, 83.
10. Smoke Obscurants for Leopard MBT and ASLAV. Smit, K.; Lee, A.; Stringer, M.; Collaton, T.; Potticary, N.; Burrige, M.; Wilson, M. M.. Melbourne : Land Warfare Conference, 2004.
11. Palmer, M. G.; D., Ball A. Phosphorous-containing compositions. US3884734 20. 5 1975.
12. Nařízení vlády č. 41/2020 Sb. Zákony pro lidi. [Online] 2010-2024. [Citace: 18. 3 2024.] <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-41>.
13. Nath, N.; Bhattacharya, I.; Tuck, A. G.; Schlipalius, D.I.; Ebert, P. R.. Mechanisms of Phosphine Toxicity. Journal of Toxicology. 2011, Sv. 2011.
14. The use of red phosphorous in pyrotechnics – result of an international investigation. Collins, P. J. D.; Smit, K. J.; Hubble, B. R. Fort Collins : Proc. 21st International Pyrotechnics Seminar, 2004.
15. Bean, C. E. W. Chapter XVII – Haig's Second Stroke (August 21st–25th). Official History of Australia in the War of 1914–1918 Volume VI – The Australian Imperial Force in France during the Allied Offensive, 1918. Sidney : ANGUS AND ROBERTSON LTD., 1972, stránky 726-770.
16. Clay, J. F.; Elkins, H-B. Smoke agent. US2658874 31. 1 1953.
17. Clay, J. F.; Elkins, H-B. Smoke agent. US2574466 13. 11 1951.

18. Woyski, M. M.; Shoemaker, C. E. Smoke-producing ammunition. US2798799 9. 7 1957.
19. The chemical compositions of german pyrotechnic smoke signals. Eppig, H. J. Londýn : CIOS Target Nos. 3A/172, 7/224 and 17/41, 1945.
20. Woyski, M. M.; Shoemaker, C. E. Smoke producing ammunition. US2733217 31. 1 1956.
21. Woyski, M.M.; Eimer, A. Smoke-producing composition. US2798799 9. 7 1957.
22. Fry, R.R. Method for preparing a smoke agent. US4151233 24. 4 1979.
23. Vojenský výzkumný ústav, s. p., Brno, Navrátil, P. 104002 Dýmy k maskování bojové činnosti AČR. Praha, 2019. 1.
24. Buck, J. Smoke agents. US3193422 6. 7 1965.
25. Mirabella, P.D. Method of molding a red phosphorous pyrotechnic composition. US4503004 5. 3 1985.
26. Knapp, Ch. A. Red phosphorous smoke producing composition. US4534810 13. 8 1985.
27. Vagonov, S.N.; Varenkyh, N.M.; Zakharova, Z.A.; Ozerenskij, A.P.. Smoke charge. RU2262064C2 18. 12 2003.
28. Reznikov, M.S.; Sidorov, A.I.; Ginzburg, V.L.; Karimova, R.G.; Mingazov, A.S.; Kuljapin, V.P.. Aerosol-forming composition for forming smoke screen. RU2471761C1 10. 10 2011.
29. Larionov, S.N.; Kuljapin, V.P.; Gulevskij, V.A.; Reznikov, M.S.; Emel'janov, V.V.; Sidorov, A.I.; Bardin, I.P.; Mal'tseva, L.N.. Aerosol-forming composition. RU2387626C1 22. 12 2008.
30. Artz, G. D. Red phosphorous castable smoke producing composition. US3650856 21. 3 1972.
31. Larionov, S.N.; Zajtsev, P.M.; Kuljapin, V.P.; Gulevskij, V.A.; Reznikov, M.S.; Emel'janov, V.V.; Sidorov, A.I.; Bardin, I.P.; Mal'tseva, L.N.. Explosive aerosol mixture and method of its manufacture. RU2387627C1 22. 12 2008.
32. Douda, B. E. White smoke composition containing red phosphorous. US3607472 21. 9 1971.
33. Jonson, D. M.; Webster, H. A. Smoke-generating composition. US4129465 12. 12 1978.
34. Liberman, T. Smoke producing composition for pyrotechnic markers. GB2206343A 5. 1 1989.
35. Sidorov, I.A.; Stenkovej, V.I.; Silin, N.A.; Kirillova, O.A.; Korshunov, B.A.. Pyrotechnic aerosol-forming composition and process for preparing thereof. RU2083539C1 25. 11 1992.
36. Dillehay, R. D. Low-toxicity obscuring smoke formulation. US5522320 4. 6 1996.
37. Reznikov, M.S.; Sidorov, A.I.; Ginzburg, V.L.; Karimova, R.G.; Mingazov, A.S.; Kuljapin, V.P. Aerosol-generating composition for creation of smoke masking curtains. RU2472763C1 10. 10 2011.

38. Prähauser, G.; Schiessl, A. Pyrotechnic smoke charge containing guanidine nitrate. US4238254A 8. 12 1980.
39. Simson, G. M. Pyrotechnic composition for producing radiation-blocking screen. GB2188921A 14. 10 1987.
40. Guest, M.J.; Topping, R.E.; McGregor, R.J. Smoke producing article. US5087393 11. 1 1992.
41. Vynálezce nezveřejněn. Hochbelastbarer Nebelformkoerper mit Breitbandtarnwirkung. DE3028933C1 30. 7 1980.
42. Steinicke, W.; Skorna, G.; Schiessl, A.; Buesel, H.; Badura, W. High-duty smoke-producing bodies and projectile. GB2218414A 25. 6 1981.
43. Halfar, V.; Klusáček, L.; Navrátil, P.; Halfar, J.; Malý, L. Dýmotvorná pyrotechnická směs pro vytváření maskovacích dýmů. CZ283864B6 18. 10 1995.
44. Włodarczyk, E.; Paplinski, A.; Cudzilo, S. Mieszanki aerozolutwórcze oparte na czerwonym fosforze, ich granulaty i sposób jego wytwarzania. PL183882B1 2. 12 1996.
45. Raupp, K.; Brand, W.; Lang, H.; Kukla, W. Munition zur Erzeugung eines Nebels. DE10065816A1 27. 12 2000.
46. Perez, C.R., Mateos, M.J.; Valiente, J.A.H. Mezcla pirotécnica y artificio pirotécnico. ES2270671A1 18. 10 2004.
47. Sánchez, O.; Sánchez, S-M.; Pérez, R. Field trials for determining the visible and infrared transmittance of screening smoke. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2009, Sv. 7483.
48. Matsunaga, Y.; Suzuki, Yoshimasa; Suzuki, Yoshimi. Infrared shielding smoke production composition. JP2006225253A 7. 12 2005.
49. Baldecki; Norbertlauer; Heike, S.; Klaus. Camouflage and decoy munitions to protect targets from guided missiles. JP2008538808A 7. 3 2006.
50. Varenkyh, N.M.; Emel'janov, V.N.; Vagonov, S.N.; Zakharova, Z.A.. Pyrotechnic composition for formation of smoke masking curtain. RU2369592C1 17. 7 2008.
51. Reznikov, M.S.,; Sidorov, A. I.; Ginzburg, V.L.; Karimova, R. G.; Mingazov, A.S.; Kuljapin, V.P. Composition for forming smokescreen. RU2478600C1 10. 10 2011.
52. Smoke Countermeasures for Army in the Visual and Infrared. Smit, K., Lee, A.; Burrige, M. Edinburgh : Defence Science and Technology Organisation, 2009.
53. Weber, M. Pyrotechnische Nebelsätze. EP0106334B1 14. 10 1983.
54. Koch, E-Ch.; Schneider, J. Pyrotechnic smoke screen units for producing an aerosol impenetrable in the visible, infrared and millimetric wave range. US6578492 17. 6 2003.
55. Koch, E-Ch.; Dochnahl, A. Pyrotechnic active mass for producing an aerosol highly emissive in the infrared spectrum and impenetrable in the visible spectrum. US6581520 24. 6 2003.

- 56.** Koch, E.-Ch. Pyrotechnische Wirkmasse zur Erzeugung eines Tarnnebels. DE102008060573A1 4. 12 2008.
- 57.** Jun-sik, Hwang; Chang-gi, Kim; Yu-jin, Choi; Nam-gon, Kim. Pyrotechnic smoke material for obscuring multi-spectrum using expanded graphite and red phosphorus. KR101478643B1 14. 8 2014.
- 58.** Koch, E.-Ch. Pyrotechnischer Nebelsatz zum Erzeugen eines Tarnnebels. DE102016103810B3 3. 3 2016.
- 59.** Koch, E.-Ch. Pyrotechnic smoke composition. US20050252590A1 17. 11 2005.
- 60.** Byeong-il, Heo; Won-ho, Jo; Jeong-ho, Kang; Nam-gon, Kim; Baek-gi, Im. Pyrotechnic smoke materail for the visible and ir screenig smoke. KR20130094090A 15. 2 2012.
- 61.** Edelman, G.J.; Hoveling, R.J.M.; Roos, M.; van Leeuwen, T.G.; Aalders, M.M.G.. Infrared imaging of the crime scene: possibilities and pitfalls. J Forensic Sci. 2013, Sv. 58, 5, stránky 1156-1162.
- 62.** Viner, M. D.; Alminyah, A.; Apostol, M.; Brough, A.; Develter, W.; O'Donnell, C.; Elliott, D.; Heinze, S.; Hofman, P.; Gorincour, G.; Chainchel Singh, M. K.; Iino, M.; Makino, Y.; Moskała, A.; Morgan, B.; Ruddy, G. N.; Vallis, J.; Villa, C.; Woźniak, K. Use of radiography and fluoroscopy in Disaster Victim Identification: Positional statement of the members of the Disaster Victim Identification working group of the International Society of Forensic Radiology and Imaging. Journal of Forensic Radiology and Imaging. 2015, Sv. 3, 2, stránky 141-145.
- 63.** Hong, H.B., Chan, M.N.; Chan, Ch. FTIR Characterization of Polymorphic Transformation of Ammonium Nitrate. Aerosol Science and Technology . 2007, Sv. 41, 6.
- 64.** Sucrose. National Institute of Standards and Technology. [Online] U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, 2023. [Citace: 6. 14 2024.] <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C57501&Mask=2>.
- 65.** Black Phosphorus. Sigma-Aldrich. [Online] Sigma-Aldrich s.r.o., 2024. [Citace: 26. 5 2024.] <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/808970>.
- 66.** Phosphorus, red. Sigma-Aldrich. [Online] 2024. [Citace: 26. 5 2024.] <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/343242>.