Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Кафедра химии и технологии гетерогенных систем

Г.С. Батурова, М.С. Резников,
Л.А. Кипрова, А.В. Беляков

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНОГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО ПЛАМЕНИ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2012

УДК 680.662.1

Батурова Г.С.

Характеристики цветного пиротехнического пламени: учебное пособие / Г.С. Батурова [и др.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 126 с.

ISBN 978-5-7882-1338-5

Пособие соответствует авторскому курсу по дисциплинам «Разработка пиротехнических составов», «Теоретические основы горения и компоненты пиротехнических составов» и «Пиротехнические составы, технология и изделия народнохозяйственного назначения» по направлению 240300 «Химическая технология энергонасыщенных материалов», в том числе по специальности 240304 «Технология пиротехнических средств».

Приведены основные законы смешения цветов, принципы построения цветовых систем и цветовые треугольники для различных стандартных источников излучения, примеры расчета параметров излучения цветных пламен. Рассмотрены основы разработки цветных пиротехнических пламен и методы определения их цветности.

Предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников технических вузов, занимающихся разработкой и применением цветных пламен.

Подготовлено на кафедре химии и технологии гетерогенных систем.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Под редакцией проф. *И.А. Абдуллина*

Рецензенты: заместитель директора по НИОКР
ФКП «ГосНИИХП»
д-р техн. наук, проф. *А.И. Хацринов*
канд. техн. наук, проф. ЧГПУ *С.И. Ксенофонтов*

ISBN 978-5-7882-1338-5

© Батурова Г.С., Резников М.С.,
Кипрова Л.А., Беляков А.В., 2012
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1 Цветовые характеристики 5
1.1 Основные понятия и определения 5
1.2 Физические основы цвета. Законы смешения цветов 8
2 Колориметрические системы 17
2.1 Система RGB 17
2.2 Система XYZ 28
2.3 Система L, λ_D, p. Стандартные источники белого излучения 34
3 Методы измерения и расчета цвета 39
3.1 Метод фотоэлектрической колориметрии 39
3.2 Спектрофотометрический метод 45
3.3 Определение цветовых характеристик спектроколориметром «ТКА-ВД» 50
3.4 Цветовые расчеты 53
4 Составы цветных огней 58
4.1 Теоретические основы излучения пиротехнических пламен 58
4.1.1 Теоретические основы образования цвета при горении составов 58
4.1.2 Атомарное излучение 60
4.1.3 Молекулярное излучение 66
4.1.4 Желтое пламя 67
4.1.5 Желто-зеленое пламя 68
4.1.6 Зеленое пламя 69
4.1.7 Красное пламя 72
4.1.8 Оранжевое пламя 76
4.1.9 Синее и голубое пламя 79
4.1.10 Фиолетовое, лиловое и пурпуровое пламя 85
4.1.11 Цветовые характеристики пламен 87
4.2 Селективные излучатели цветного пламени 92
4.3 Принцип разработки цветопламенных составов 99
5 Спектры цветных пламен 106
6. Спектральные исследования пламен составов на основе нитрата стронция 108
Приложение А 119
Приложение Б 121
Приложение В 122
Список использованных источников 124

ВВЕДЕНИЕ

Процесс горения может сопровождаться образованием пламени. Пламя возникает в результате сложного взаимодействия химических и физических процессов. Пиротехническое пламя представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из газообразной и конденсированной фаз. Излучение такого источника складывается из излучения всех образующихся продуктов сгорания. Спектральное распределение излучения пламени в различных диапазонах спектра определяется типом спектра этих продуктов сгорания: их излучение может быть серым или селективным.

Пиротехническое пламя используется как специальный источник излучения в требуемой области спектра. Такими специальными источниками излучения являются и цветные пиротехнические пламена, имеющие определенную окраску пламени.

В спектре цветных пламен будут проявляться линии и полосы тех газообразных продуктов сгорания, потенциал возбуждения которых достигается при температуре пламени.

Цветное пламя характеризуется излучением в заданном узком спектральном диапазоне.

Для описания природного многообразия цветов используются следующие параметры: доминирующая длина волны λ и чистота цвета излучения P.

При разработке таких специальных источников излучения требуется определение этих критериев цветности. Существуют различные методы определения параметров цветности: метод фотометрической колориметрии и спектрофотометрический метод.

Данное учебное пособие включает законы смешения цветов, существующие координаты цветности и особенности селективного излучения пиротехнического пламени. Описаны методы определения параметров цветности и методы расчета цвета.

1 ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Электромагнитное излучение охватывает широкий диапазон длин волн. Этот широкий спектр принято разделять на спектральные области как в соответствии с вполне определенным типом излучательного процесса, так и с учётом специфических свойств конкретного излучения.

Область спектра электромагнитных волн, соответствующую тепловому излучению, принято разделять на следующие спектральные диапазоны:

- УФ – излучение 0,2-0,38 мкм;
- видимое излучение 0,38-0,78 мкм;
- инфракрасное излучение 0,78-15 мкм.

Различают монохроматическое и интегральное (или полное) излучения. Монохроматическое излучение – излучение очень узкой области длин волн или частот, которое может быть охарактеризовано одним значением волны или частоты. Интегральное излучение – излучение в пределах длин волн от λ_1 до λ_2.

Свет обладает как корпускулярными, так и волновыми свойствами. В одних явлениях наиболее ярко проявляются карпускулярные свойства света (фотоэффект), в других волновые (дифракция, интерференция). В этих свойствах проявляется сложная природа света. Поэтому, когда говорят, что свет есть поток частиц или же, что свет есть волна, то каждый раз допускают упрощение, выделяя то свойство, которое имеет решающее значение в данном случае. Волны могут иметь различный характер. Простейшим видом волны является синусоидная волна (рис.1).

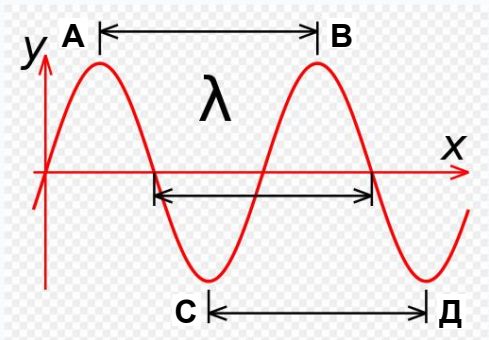


Рис. 1. Изображение синусоидальной волны

В случае электромагнитной волны это величина напряженности электрического или магнитного полей.
Расстояние между точками с одинаковыми фазами колебаний (АВ и СД) называются длиной волны λ. Время, в течение которого волна перемещается на расстояние λ, есть период колебаний Т. Число колебаний в секунду называется частотой ν. Если скорость распространения волны обозначить через С, то получим соотношение, которое выражает путь через скорость и время:

$$\lambda = c \cdot T , \qquad (1)$$

Период колебаний связан с частотой выражением:

$$T = \frac{1}{\nu}, \text{ отсюда } \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \qquad (2)$$

Свет можно рассматривать как электромагнитные волны, отличающиеся от радиоволн лишь значительно меньшей длиной волны. В шкале электромагнитных колебаний видимый свет занимает очень небольшой участок – примерно от 4000 до 7000 Å. Цвет излучения видимой области спектра меняется с длиной волны.

Каждой длине волны видимого излучения соответствует свой цвет. В табл. 1 приведены границы участков наиболее характерных цветов видимого спектра.

Таблица 1

Границы участков характерных цветов

Цвет	Интервал длин волн, Å
Фиолетовый	3970-4240
Синий	4240-4550
Голубой	4550-4920
Зеленый	4920-5650
Желтый	5650-5950
Оранжевый	5950-6400
Красный	6400-7230

Для точного описания природного многообразия цветов приняты специальные характеристики цветности: доминирующая длина волны λ – это длина волны монохроматического излучения, которое в смеси с белым дает определенную цветность. Например, λ = 0,530 мкм является доминирующей волной всех зеленых цветов, получающихся разбавлением этого спектрального цвета различным количеством белого цвета.

В спектральных цветах нет примеси белого цвета – они являются самыми чистыми цветами. Степень разбавления спектрального цвета белым называется чистотой цвета излучения – P.

Для пламени чистота цвета излучения определяется отношением силы монохроматического излучения к силе излучения в видимом диапазоне спектра:

$$P = \frac{I_\lambda}{I_{вид}} \cdot 100\% \qquad (3)$$

1.2 Физические основы цвета. Законы смешения цветов

Все цвета, встречающиеся в природе, разделяются на ахроматические и хроматические. Все промежуточные между белым и черным цвета (все оттенки серого) относятся к ахроматическим цветам.

К хроматическим относятся все спектральные цвета и множество всех возможных их оттенков. Полный набор, встречающихся в природе цветов может быть получен при смешении спектральных цветов между собой в различной пропорции, а также смешением спектральных цветов с ахроматическими (белым и серым). Под смешением цветов понимают явление образования новых цветов путем составления их из двух или нескольких других цветов.

Существует два способа образования цвета.

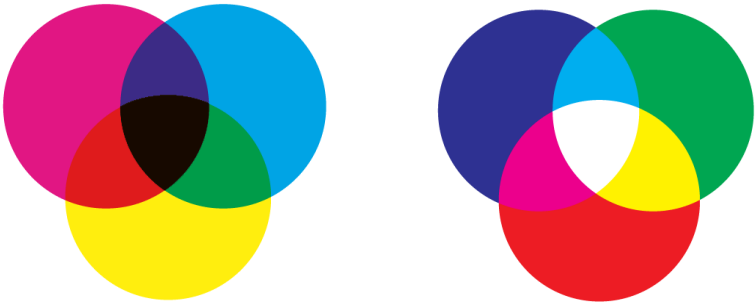
Первый способ получения цветов называется субтрактивным (рис. 2а). Он основан на вычитании цветов.

$$L_{рез} = L_{бел} - L_1 - L_2 \qquad (4)$$

Практически вычитание осуществляется поглощением части падающего излучения при прохождении через избирательно поглощающую среду или несколько сред, расположенных последовательно на пути пучка лучей исходного белого цвета. Результирующий цвет при этом определяется разностью между исходным белым и цветом излучения, поглощенного последовательно расположенными избирательными средами (например, светофильтрами). В отличие от аддитивного способа, при котором возможно смешение любых цветов без каких-либо ограничений, предъявляемых к спектрам смешиваемых излучений, для субтрактивного способа необходимо, чтобы в исходном излучении присутствовали те цвета, которые из него вычитаются. Именно это и заставляет выбирать в качестве исходного излуче-

ние белого цвета со сплошным спектром, обеспечивающим в процессе его субтрактивного преобразования возможность поглощения излучения любых длин волн. При этом яркость результирующего цвета всегда меньше яркости исходного белого излучения.

Второй способ получения цветов, основанный на сложении трех световых потоков, имеющих различные цвета, называется ***аддитивным*** (рис. 2б).



а) б)

Рис. 2. Схема получения результирующего цвета:
а) субтрактивным способом; б) аддитивным способом

При этом все излучения воспринимаются цветочувствительными приемниками глаза одновременно, так что впечатления от отдельных цветов сливаются и в результате возникает суммарное ощущение цвета. При аддитивном образовании цветов яркость цвета смеси всегда больше яркости любого из смешиваемых цветов.

$$L_{рез} = L_1 + L_2 \qquad (5)$$

Цвет в пиротехническом пламени, как правило, образуется аддитивным способом.

Аддитивное смешение цветов подчиняется законам, сформулированным немецким математиком Г. Грасманом.

Первый закон

Для воспроизведения большинства цветов, встречающихся в природе, необходимо смешать в определенных пропорциях три любых цвета. Эти три цвета называются основными. Существует множество триад основных цветов. Принципиальное требование, которому должны удовлетворять три основных цвета, состоит в том, что ни один из них не должен получаться смешением двух других, т. е. основные цвета должны быть линейно независимы. Математически это, записывается так:

$$\Phi = \Phi_a + \Phi_в + \Phi_c \qquad (6)$$

где $\Phi_a + \Phi_в + \Phi_c$ – потоки основных цветов смешиваемых излучений А, В, С.

Связь между цветами, выраженная таким образом называется линейной зависимостью основных цветов. Основные цвета могут быть реальными и нереальными. Реальные цвета можно получить, воздействуя на глаз излучениями определенных спектральных составов. При выборе трех реальных излучений стремятся к тому, чтобы каждое из них действовало преимущественно на один из КЗС-приемников (К – красный, З – зеленый, С – синий фильтры). Нереальные цвета, практически получить нельзя, так как не существует излучений, которые вызывали бы ощущения таких цветов. Но характеристику любого нереального цвета можно вычислить, если представить его как комбинацию реальных цветов.

Второй закон

При непрерывном изменении спектрального состава излучения непрерывно изменяется его цвет, т. е. цвета плавно переходят один в другой.

Третий закон

Цвет определяется только цветами смешиваемых излучений и не зависит от их спектрального состава. Отсюда вытекают

следующие следствия:

а) один и тот же цвет может быть создан излучениями различных спектральных составов, то есть цвет не определяет спектр излучения, но заданный спектральный состав однозначно определяет цвет;

б) цвет смеси двух или более излучений определяется не спектральными составами смешиваемых излучений, а только их цветами.

Любой цвет, согласно теории трехкомпонентного зрения Юнга-Гельмгольца можно выразить через три независимых цвета. Математически это можно выразить в виде ***цветового уравнения***:

$$F = A[A] + B[B] + C[C] = \Phi_a + \Phi_в + \Phi_c \qquad (7)$$

где F — цвет излучения, который определяется по количественной и качественной характеристикам через основные (линейно независимые) цвета системы ABC; A, B, C – координаты цвета F – полученные опытным путем три числа, указывающие, в каких количествах следует смешивать излучения основных цветов ABC, чтобы получить цветовое равенство с цветом излучения F; A[A], B[B], C[C] – цветовые составляющие излучения цвета F. Сложение цветов осуществляется алгебраически, то есть некоторые цвета могут быть уравнены лишь при добавлении одного или двух основных цветов к цвету исследуемого излучения. Математически, это равнозначно переносу символа соответствующего цвета в левую часть или перемене знака в правой части цветового уравнения:

$$F = A[A] - B[B] + C[C] \qquad (8)$$

$$F + B[B] = A[A] + C[C] \qquad (9)$$

Для характеристики цвета используют относительные ве-

личины, называемые ***координатами цветности:***

$$a = A/(A + B + C) \qquad (10)$$

$$b = B/(A + B + C) \qquad (11)$$

$$c = C/(A + B + C) \qquad (12)$$

Цветовое уравнение, записанное с использованием координат цветности:

$$F = a[A] + b[B] + c[C]. \qquad (13)$$

Так как цвет можно охарактеризовать группой из трех чисел и световые величины, например, поток, определяющие количественную характеристику компонент цвета, аддитивны, любой цвет можно представить как точку в трехмерном пространстве или как вектор, причем основные цвета образуют цветовую координатную систему ABC. Тогда в цветовом пространстве (рис. 3) каждому цвету, имеющему определенные яркость и цветность, например, цвету F соответствует определенная точка 1 и наоборот.

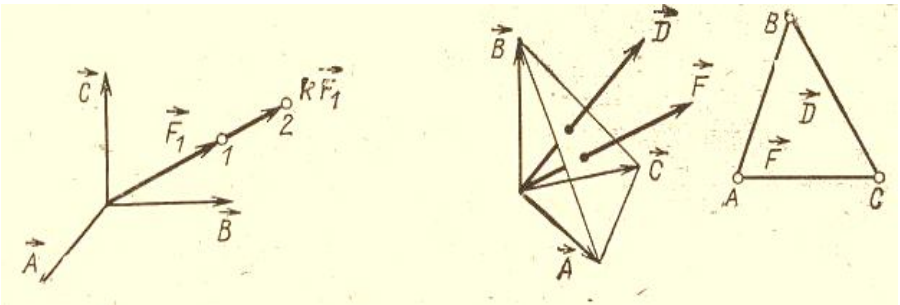


Рис. 3. Изображение цветов векторами

Если основные цвета представить в виде векторов $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$, то цветовое уравнение можно записать в виде:

$$F = A\left[\vec{A}\right] + B\left[\vec{B}\right] + C\left[\vec{C}\right] \qquad (14)$$

Цвет смеси определяется суммарным вектором F, имеющим координаты A, B, C. Цвета, лежащие на одной прямой, проходящей через начало координат и точку, характеризующую данный цвет, имеют одинаковую цветность, но разную яркость. Цвет kF_1 имеет яркость в k раз большую, чем цвет F_1.

Как с помощью векторов представить цветность и ее координаты в цветовом пространстве? Построим векторы основных цветов A, B, C с координатами A(1,0,0), B(0,1,0); C(0,0,1). Через концы векторов проведем плоскость. Вектор D, изображающий цвет O, пересечет эту плоскость только в одной точке. Эта точка будет характеризовать цветность излучения D. Так как любой другой вектор, соответствующий другому цвету, например F, и имеющий другие направления, т. е. другие координаты A, B, C, пересечет построенную плоскость в другой точке.

Каждая точка этой секущей плоскости будет характеризовать только одну цветность. Полученный треугольник ABC называют цветовым, так как точки его поверхности характеризуют цветность какого-либо излучения. Таким образом, цветность можно изобразить на плоскости. Поскольку a+b+c=1, то независимыми будут только две координаты цветности, отсюда цветность как величина, имеющая два измерения, может быть определена положением точки на плоскости. Взаимно перпендикулярные направления ABC показывают, что никакими количествами двух основных цветов нельзя получить третий, т. е. цвета A, B, C линейно независимы.

Значение вектора цвета (его модуль) характеризует количественную характеристику цвета – яркость, а направление вектора – цветность, т. е. качественную характеристику цвета.

Таким образом, ***охарактеризовать цвет – значит определить его цветовые координаты.*** Цветовые координаты находятся двумя способами: либо непосредственным измерением на колориметре, либо расчетом по спектральным составам излучений.

Сложные излучения большинства реальных объектов состоят из цветов спектра, а каждый из цветов спектра можно получить при помощи трех основных цветов, т. е. установив один раз количество трех основных цветов и координаты цвета для каждого спектрального излучения, можно потом расчетом найти их количество для любого цвета, если известен его спектральный состав. Пусть, например, сложное излучение задано не цветовыми координатами, а спектральным распределением мощности излучения $P_e(\lambda)$. Тогда координаты цвета спектральных излучений dA_i, dB_i, dC_i рассчитываются на единицу мощности однородного излучения в системе АВС:

$$dA_i = \bar{a}(\lambda) dP_e(\lambda)_i; \qquad (15)$$

$$dB_i = \bar{b}(\lambda) dP_e(\lambda)_i; \qquad (16)$$

$$dC_i = \bar{c}(\lambda) dP_e(\lambda)_i, \qquad (17)$$

где $dP_e(\lambda)_i$ – значение спектральной мощности излучения на спектральном участке $d(\lambda)$; $\bar{a}(\lambda), \bar{b}(\lambda), \bar{c}(\lambda)$ – удельные координаты, т. е. координаты цвета однородных излучений с единичными мощностями излучения. Значения $\bar{a}(\lambda), \bar{b}(\lambda), \bar{c}(\lambda)$ находятся для участка спектра опытным путем. Достаточно один раз выполнить этот опыт, чтобы затем по его данным рассчитывать координаты цвета любых излучений по их спектральным составам. Совокупность координат цвета спектральных излучений в

зависимости от длины волны (dA_i, dB_i, dC_i) называется кривыми сложения, а их координаты – удельными координатами. Удельные координаты показывают, в каких количествах надо смешивать основные цвета, чтобы получить цвета однородных излучений с единичными мощностями излучения. Для определения цветовых координат излучений со сложным спектральным составом пользуются таблицами (Приложение А), в которых приводятся значения ординат кривых сложения – удельных координат для однородных излучений видимого диапазона с длинами волн через 5 или 10 нм.

Цвет сложного излучения может быть представлен как результат смешения спектральных цветов, а так как цвет смеси равен сумме смешиваемых цветов, то координаты цвета сложного излучения могут быть получены умножением спектральной энергетической характеристики излучения, например $\Phi(\lambda)$ на ординаты кривых сложения с последующим интегрированием этих произведений по всему спектру видимого излучения:

$$A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{a}(\lambda)d(\lambda); \qquad (18)$$

$$B = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{b}(\lambda)d(\lambda); \qquad (19)$$

$$C = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{c}(\lambda)d(\lambda). \qquad (20)$$

Однако из-за невозможности аналитического выражения подынтегральных функций на практике интегрирование заменяется суммированием:

$$A = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \bar{a}(\lambda)_i \Phi(\lambda)_i ; \qquad (21)$$

$$B = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \bar{b}(\lambda)_i \Phi(\lambda)_i ; \qquad (22)$$

$$C = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \bar{c}(\lambda)_i \Phi(\lambda)_i . \qquad (23)$$

Пределы интегрирования λ_1 и λ_2 – границы видимого диапазона спектра.

2 КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

2.1 Система RGB

Для многих научных и практических приложений становится необходимым получить количественную оценку цвета, выразив его в виде численных значений определенным образом выбранных координат.

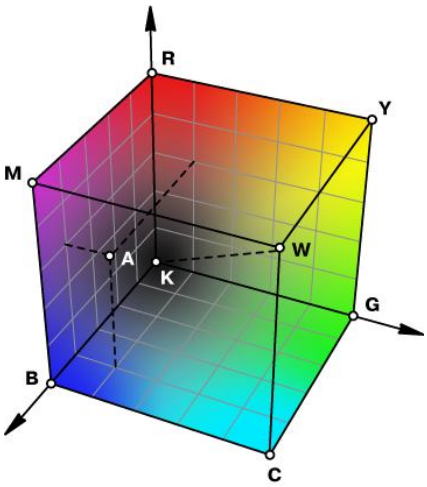


Рис. 4. Цветовой график трехкоординатного цветового пространства

Эта задача решалась целым рядом исследователей, начиная с Максвелла во второй половине XIX столетии. Все они основывались на использовании глаза человека в качестве инструмента сравнения, опираясь на свойствах аппарата человеческого зрения определять тонкие цветовые различия при сравнении двух цветов и отсутствие возможности выполнять абсолютные цветовые измерения. Максвелл использовал для этого примитивный колориметр, с помощью которого он на глаз уравнивал синтезированный монохроматический цветовой стимул данной длины волны тремя монохроматическими излучениями красного, зеленого и синего цветов с длинами волн 630, 528 и 457 нм (рис. 4). Полученный график представляет собой куб, грани которого образованы координатами R, G, B, а вершины соответствуют положению чистых цветов: красного, зеленого, синего и образуемых в результате их смешения желтого, пурпурного и голубого. Точка начала координат осей R, G, B соответствует

положению черного цвета. Напротив него располагается белый цвет, образуемый смешением чистых красного, зеленого и синего цветов, а линия K—W представляет собой ось нейтральных цветов. Цвет A, показанный на графике, задается следующими координатами: R = 0.8, G = 0.2, B = 0.6

Таким образом, Максвелл измерил весь световой спектр видимого диапазона длин волн, найдя для каждого чистого спектрального цвета с определенной длиной волны комбинацию красного, зеленого и синего цветов, необходимых для визуального уравнивания этого цвета. В ходе эксперимента были получены очень интересные результаты. Для целого ряда чистых спектральных цветов удалось подобрать соответствующие комбинации уравнивающих их красного, зеленого и синего цветов, но некоторые цвета уравнять таким образом не удалось, т.е. для них оказалось невозможным подобрать соответствующую комбинацию основных цветов. Уточненные кривые сложения были получены Гилдом и Райтом.

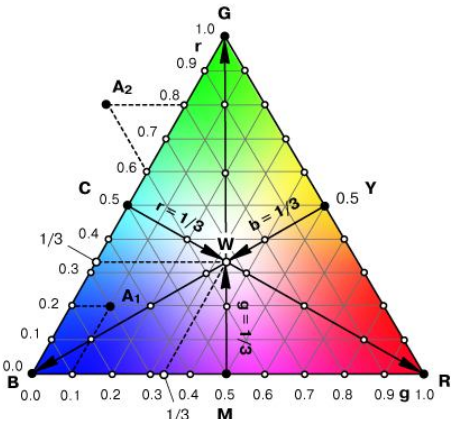


Рис. 5. Цветовой треугольник Максвелла

Цветовой треугольник. Для того, чтобы процесс трехкомпонентного цветосмешения был более интуитивно понятен, его можно изобразить на трехмерном графике, оси которого образованы тремя основными цветами **R**, **G** и **B** (рис. 4). В прямоугольной системе координат это построение реализуется в виде так называемого цветового куба, а в косоугольной — в виде равносторон-

ней пирамиды. Максвелл значительно упростил этот график, вычертив его на плоскости в виде треугольника, представляющего собой проекцию точек трехмерного цветового графика на одной плоскости. Полученное им построение называется цветовым треугольником Максвелла (рис. 5). Он представляет собой равносторонний треугольник, вершины которого соответствуют положению трех основных цветов: красного (R), зеленого (G) и синего (B). В центрах сторон треугольника располагаются дополнительные желтый (Y), пурпурный (C) и голубой цвета, а в точке пересечения перпендикуляров, восстановленных от сторон треугольника, находится белый цвет (W), задаваемый координатами цветности r = g = b = 1/3. На линиях W-R, W-G, W-B располагаются красные, зеленые и синие цвета, а на линиях W-C, W-M, W-Y - дополнительные им желтый, пурпурный и голубой цвета по степени увеличения их насыщенности. Фактически этот треугольник представляет собой график цветностей цветового тела RGB. Значение яркости (светлоты) света в нем не учитывается. Координаты цветности (обозначаются прописными буквам r, g, b) вычисляются из координат цвета R, G, B по формулам:

$$r = \frac{R}{R+G+B}; \qquad (24)$$

$$g = \frac{G}{R+G+B}; \qquad (25)$$

$$b = \frac{B}{R+G+B}. \qquad (26)$$

При этом получается, что

$$r+g+b=1. \qquad (27)$$

Это означает, что для определения координат цветности необходимо знать значения только двух координат (например, **r** и **g**), при этом значение третьей координаты (**b**) может быть вычислено из первых двух:

$$b=1-(r+g). \qquad (28)$$

Точка в центре треугольника, образуемая на пересечении перпендикуляров, восстановленных от середин сторон треугольника, соответствует положению белого цвета, а точки, лежащие на сторонах треугольника на равном удалении от его вершин, соответствуют положению желтого, пурпурного и голубого цветов, образуемых, как известно, путем смешения в равных долях двух основных цветов.

Положение любого цвета, образуемого путем смешения трех основных цветов, может быть определено в цветовом треугольнике, если отложить по его сторонам значения единичных векторов r, g, b, являющихся координатами цветности данного цвета. Например, цвет A1 определяется координатами цветности r = 0,1, g = 0,2 и получается смешением красного, зеленого и синего цветов в соответствующих пропорциях, в то время как цвет A2 с координатами цветности r = 0.8, g = – 0.2 лежит вне цветового треугольника и не может быть получен смешением красного, зеленого и синего цветов (лежит вне их цветового охвата).

Так как в качестве основных цветов можно брать три любых линейно независимых цвета, то разные исследователи выбирали различные основные цвета и условия наблюдения цветового равенства (угловой размер, яркость полей сравнения), что

привело к большим трудностям; так как для сравнения результатов экспериментов необходимо было производить дополнительные расчеты. Поэтому в 1931 г. Международная комиссия по освещению (МКО) стандартизовала цветовую систему RGB**,** в которой в качестве основных цветов были выбраны цвета монохроматических излучений: R (red – красный) – λ_R =700 нм; G (green – зеленый, линия ртутного разряда) – λ_G = 546,1 нм и B (blue – голубой, линия ртутного разряда) – λ_B = 435,8 нм.

Из рис. 6 видно, что излучение R действует в основном на К-приемник, а B – на С-приемник. Поэтому цвета R и B особенно близки к К и С. В средней зоне спектра трудно найти излучение, которое действовало бы только на З-приемник. Излучениям G и B отдано предпочтение, так как они удобны с точки зрения их практической реализации – это мощные однородные излучения линий ртути.

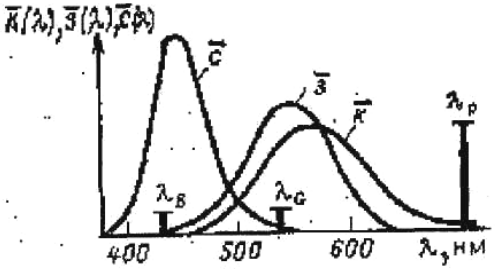


Рис. 6. Действие на КЗС-приемника однородных излучений с длинами волн:
λ_R =700 нм; λ_G = 546,1 нм; λ_B = 435,8 нм

Таким образом, смешивая в различных соотношениях линейно независимые цвета R, G и B реальных однородных излучений λ_R, λ_G, λ_B, каждое из которых действует преимущественно на один из КЗС-приемников, можно охарактеризовать и воспроизвести требуемые цвета.

Любой цвет F может быть представлен следующим цветовым равенством:

$$F = R\,[R]+G[G]+B[B], \qquad (29)$$

где R, G и B – координаты цвета, т. е. количества реальных основных излучений, имеющих длины волн λ_R, λ_G, λ_B, которые надо смешать, чтобы получить цветовое равенство с цветом F; R[R], G[G], B[B] – цветовые компоненты цвета F, равные произведению координат цвета, исследуемого излучения на единичные цвета системы RGB (Единичный цвет – цвет, сумма координат цвета которого равна единице).Относительная характеристика – координаты цветности: $r = R/\delta$; $g = G/\delta$; $b = B/\delta$, где $\delta = r + g + b$ – алгебраическая сумма координат, называемая **цветовым модулем излучения**; r, g, b – координаты цветности.

Очевидно, что $r+g+b = (R+G+B)/\delta = 1$. При одновременном и пропорциональном увеличении или уменьшении координат цвета координаты цветности не изменяются, так как они не зависят от значения яркости, а определяют лишь цветность излучения.

Качественная характеристика основных излучений – их цветность определена выбором длин волн λ_R, λ_G, λ_B. Но цвета, получаемые смещением основных цветов, зависят и от количества, в котором они входят в смесь. Три единичных основных цвета R, G, B соответственно характеризуются, яркостями $L_R = 683$ кд/м^2, $L_G = 3135$ кд/м^2, $L_B=41$ кд/м^2.

Яркость единичных основных цветов выбрана так, чтобы при смешении их в равных количествах получался цвет, зрительно тождественный цвету равноэнергетического белого излучения, т. е. цвет E. Получается **метамерное равенство**, т. е излучения различного спектрального состава, визуально неразличимые. Под цветом E понимают цвет источника, спектральная плотность излучения которого в видимом диапазоне спектра ос-

тается постоянной, т. е. не зависит от длины волны.

Относительные яркости основных единичных цветов называются яркостными коэффициентами Λ_R, Λ_G, $\Lambda_в$. Условие получения равноэнергетического белого излучения цвета E может быть записано в виде:

$$\Lambda_R : \Lambda_G : \Lambda_B = [R]:[G]:[B] = 683:3135:41 = 1:4{,}59:0{,}06 \quad (30)$$

Так, чтобы получить белый цвет, надо взять красный поток в 1 лм, зеленый в 4,6 лм и синий в 0,06 лм. При помощи яркостных коэффициентов можно определить яркостные характеристики любого цвета. Например, яркость L_F цвета F, получаемого смешением трех основных цветов; выражается через их яркостные коэффициенты следующим образом:

$$L_F = 683(R\Lambda_R + G\Lambda_G + B\Lambda_B) \quad (31)$$

где R, G, B – координаты цвета.

В координатах цветности это уравнение можно записать так:

$$L_F = 683\delta(r\Lambda_R + g\Lambda_G + b\Lambda_B) \quad (32)$$

где r, g, b – координаты цветности; δ – цветовой модуль; $r\Lambda_R$, $g\Lambda_G$, $b\Lambda_в$ – относительные яркости цветов, которые получаются смешением основных единичных цветов. Количества этих цветов определяются яркостным коэффициентом цвета F:

$$\Lambda_F = r\Lambda_R + g\Lambda_G + b\Lambda_B \quad (33)$$

Тогда яркость L_F цвета F:

$$L_F = 683\delta\Lambda_F \quad (34)$$

Кривые сложения $\bar{r}(\lambda), \bar{b}(\lambda), \bar{g}(\lambda)$ (рис. 7) как отмечалось выше, определены экспериментально.

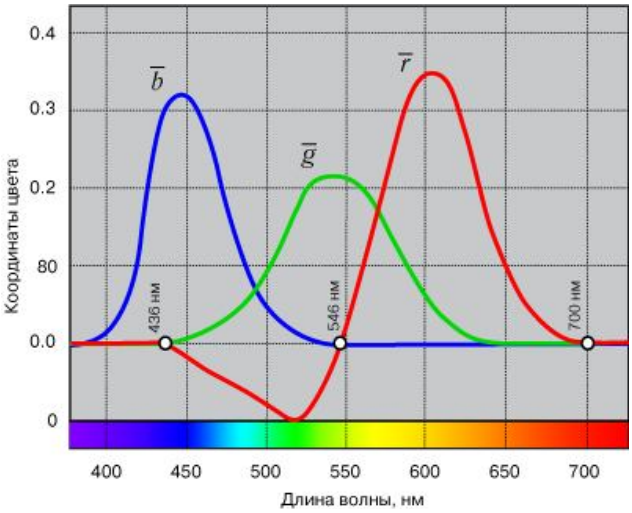


Рис. 7. Кривые сложения цветов в системе RGB

Ординаты кривых сложения – удельные координаты цвета определяют пропорции смесей основных цветов R, G, B, которые при сложении зрительно тождественны цвету однородных излучений единичной мощности. Для удобства расчета цвета в системе R, G, B удельные координаты цвета сводят в таблицу. Координаты могут быть как положительные, так и отрицательными. Отрицательные значения удельных координат цвета указывают на то, что сложение следует осуществлять алгебраически, т. е. для получения цветового равенства; один из основных цветов надо смешать с исследуемым цветом.

Количества трех основных цветов, необходимые для получения колориметрического равенства с исследуемым цветом – координаты цвета, если известно спектральное распределение исследуемого излучения, можно представить в виде

$$R = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{r}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \Phi(\lambda)_i \bar{r}(\lambda)_i ; \qquad (35)$$

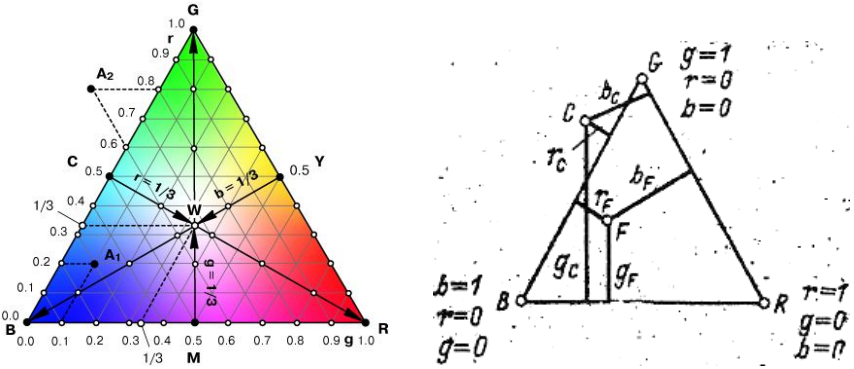
$$G = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{g}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \Phi(\lambda)_i \bar{g}(\lambda)_i ; \qquad (36)$$

$$B = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda)\bar{b}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \Phi(\lambda)_i \bar{b}(\lambda)_i , \qquad (37)$$

где Ф (λ) – спектральная характеристика излучения; λ_1, λ_2 – границы видимого диапазона.

Характеристика цвета выражается тремя числами – координатами цвета. Если рассматривать только цветность, то достаточно только двух координат цветности. Цветовое уравнение, записанное с использованием координат цветности F=rR+gG+bB, но так как r+g+b=1, то F=rR+Gg+(l-r-g)B. А так как цветность характеризуется только двумя параметрами, то ее можно графически изобразить на плоскости в виде цветового графика. Поскольку графическое изображение цвета условно, форма цветового треугольника может быть любой.

На рис. 8 цветовой график изображен в виде равностороннего треугольника, в вершинах которого находятся основные единичные цвета R, G, B.



а) б)

Рис. 8. Графическое изображение цветности:
а – цветовой график RGB Максвелла;
б – треугольник для определения цветности

Каждому цвету, полученному смешением основных цветов, соответствует точка (например, F) на плоскости, причем расстояние от нее до сторон треугольника дает доли основных цветов, представленных противоположными вершинами, т. е. соответственно r_F, g_F, by. Если приравнять высоту треугольника единице, то сумма этих расстояний постоянна, т.е. ry+ gy+by=l. Точки, расположенные внутри треугольника, имеют положительные коэффициенты цветности (например, цвет F), а вне его – отрицательные (например, цвет С, для которого координата цветности r_c отрицательна).

Экспериментально определенные координаты цветности однородных излучений наносятся на цветовой график, строится линия цветности спектральных цветов – **локус** (рис. 9).

Эта линия имеет два конца – коротко- и длинноволновый.

Они соответствуют координатам цветности спектральных излучений с λ=380 нм (фиолетового) и λ=780 нм (красного).

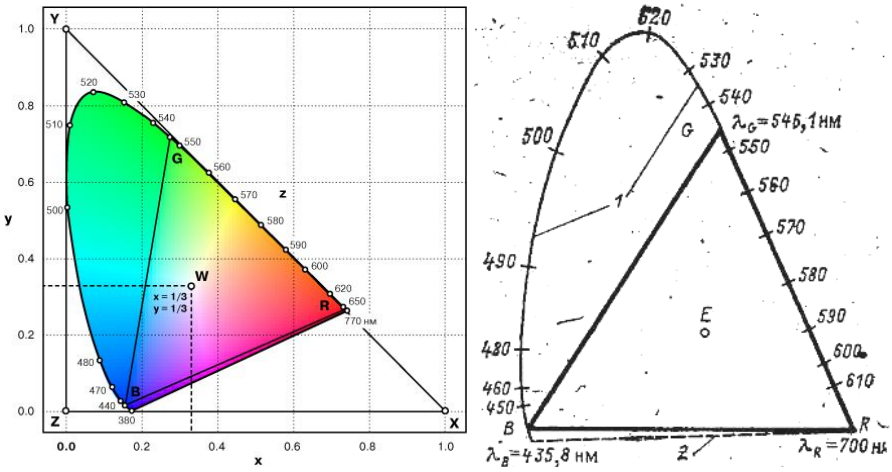


Рис. 9. Линии цветности спектральных цветов:
1 – линия цветностей однородных излучений – локус;
2 – линия цветностей пурпурных цветов

Поэтому линия спектральных цветов разомкнута, причем излучения с λ от 700 до 780 нм имеют одну и ту же цветность и изображаются одной, точкой R на локусе. Цвета, образуемые смешением крайних спектральных излучений (красного и фиолетового) – пурпурные – лежат на прямой, соединяющей концы локуса. Это – линия пурпурных цветов. Локус в длинноволновой области спектра (λ=550 -700 нм) почти прямолинеен. Одинаковым интервалам Δλ на различных участках линии спектральных цветов соответствуют разные расстояния между цветностями, соответствующими однородным излучениям с λ и λ+Δλ. Положение точки белого цвета E в цветовом треугольнике зависит от соотношения яркостей основных цветов, т. е. от значений единичных цветов.

Для равномерного распределения цветности различных цветов надо, чтобы точка цветности белого совпадала с центром

тяжести треугольника, который находится в точке пересечения его медиан. Такое расположение точки белого цвета E достигается выбором относительных яркостей основных единичных цветов (т.е. яркостных коэффициентов). Таким образом, центр тяжести треугольника (точка E, имеющая координаты цветности $r_E = g_E = b_E = l/3$) совпадает с цветностью излучения E (равноэнергетического). Линия спектральных цветов проходит через вершины цветового треугольника (так как излучения R, G, B однородные) и обращена выпуклостью наружу. Это значит, что какие бы реально существующие цвета ни были взяты за основные, некоторые из них окажутся вне треугольника и будут иметь отрицательные координаты цветности (в том числе все спектральные, кроме принятых за основные).

2.2 Система XYZ

Хотя с помощью системы RGB решаются все основные задачи колориметрии, она обладает существенным практическим неудобством – необходимостью использовать для однородных излучений отрицательные значения координат цвета. Определение яркости требует осуществления математических операций. Поэтому была создана система, позволяющая упростить вычисления цветовых координат и яркостей.

При создании расчетной системы XYZ было учтено следующее. Отрицательные координаты можно исключить, если в качестве основных вместо цветов R, G, B взять другие цвета, которые должны быть выбраны так, чтобы вся область реальных цветов, в том числе и основные R, G, B, вписывалась в цветовой треугольник, в вершинах которого располагаются основанные цвета X, Y, Z новой системы (рис. 10).

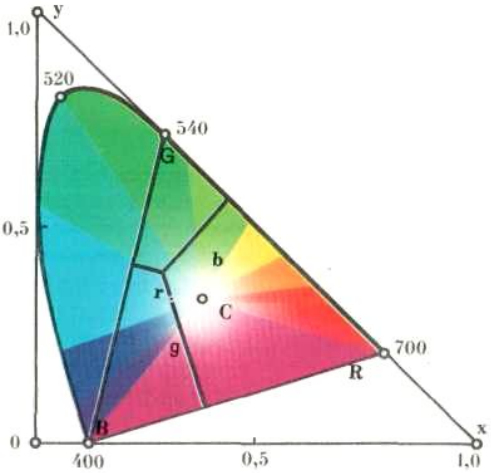


Рис. 10. Цветовой треугольник перехода из системы RGB в систему XYZ

Тогда сами цвета будут нереальными, так как лежат вне поля реально существующих цветов, за локусом. Поскольку при переходе от системы RGB к системе XYZ преобразования осуществляются по соотношениям линейной алгебры, выражения для цветов X, Y, Z при помощи комбинации реально существующих цветов R, G, B имеют следующий вид:

$$X = R_X[R] + G_X[G] + B_X[B]; \qquad (38)$$

$$Y = R_Y[R] + G_Y[G] + B_Y[B]; \qquad (39)$$

$$Z = R_Z[R] + G_Z[G] + B_Z[B]. \qquad (40)$$

где R_X=0,4185; G_X=0,0912; B_X=0,0009; R_Y= - 0,1588; G_Y=0,2524; B_Y= 0,0025; R_Z = -0,0829; G_Z=0,0157; B_Z=0,1786 – координаты цвета основных цветов X, Y, Z новой системы, выраженные в координатном пространстве системы RGB.

Любой цвет, например F, в системе XYZ выражается цветовым уравнением:

$$F = X[X] + Y[Y] + Z[Z], \qquad (41)$$

где X, Y, Z – координаты цвета, т. е. величины, указывающие, в

каких количествах необходимо взять основные цвета для получения цвета, зрительно тождественного цвету F.

Координаты цветности: x=X/δ; y=Y/δ; z=Z/δ, где δ =X+ Y+Z – цветовой модуль.

На основе уравнений перехода от одной цветовой системы к другой удельные координаты однородных излучений $\bar{r}(\lambda), \bar{b}(\lambda), \bar{g}(\lambda)$ в системе RGB были пересчитаны для системы XYZ, в результате получены кривые $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ (рис. 11). Удельные координаты однородных излучении единичной мощности даны в табл. (Приложение А). Отрицательные значения координат цвета однородных излучений отсутствуют, так как цветности основных цветов выбраны исходя из условия, что все координаты должны быть положительными.

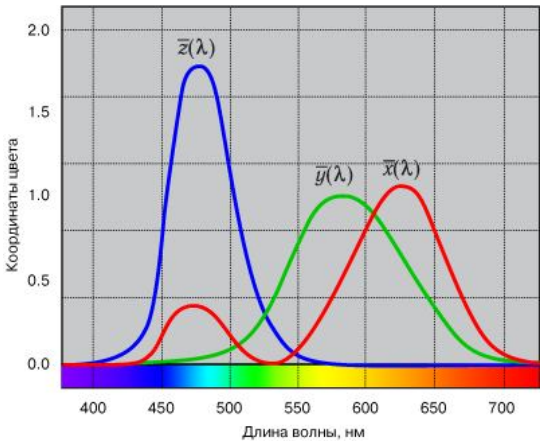


Рис. 11. Кривые сложения цветов в системе XYZ

Координаты цвета сложного излучения, имеющего спектральное распределение φ(λ), рассчитываются с помощью удельных координат точно так же, как и в системе RGB:

$$X = \int \varphi(\lambda)\bar{x}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \varphi(\lambda)_i \bar{x}(\lambda)_i ; \qquad (42)$$

$$Y = \int \varphi(\lambda)\bar{y}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \varphi(\lambda)_i \bar{y}(\lambda)_i ; \qquad (43)$$

$$Z = \int \varphi(\lambda)\bar{z}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \varphi(\lambda)_i \bar{z}(\lambda)_i . \qquad (44)$$

Расчетная система XYZ построена так, что только одна координата Y определяет количественную характеристику излучения – яркость. Основные цвета X, Y, Z выбраны таким образом, что относительные яркости их единичных цветов, т. е. их яркостные коэффициенты, $A_X=0$; $A_Y=1$; $A_Z=0$.

Таким образом, для упрощения расчетов было принято, что яркости двух основных цветов X и Z равны нулю. В этом случае яркости цветов, получаемые смешением цветов X, 7и Z, будут совпадать с яркостью основного цвета Y. Отсюда$L_X = L_Z= 0$; $L_Y= 683$ кд/м^2, а $A_Y=1$.

Так как только координата Y определяет яркость цвета, то, следовательно, кривая сложения $\bar{y}(\lambda)$ выражает относительную яркость спектральных цветов излучений одинаковой мощности. Тогда для Y:

$$Y = \int \varphi(\lambda)\bar{y}(\lambda)d(\lambda) = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \varphi(\lambda)_i \bar{y}(\lambda)_i = \Delta\lambda \sum_{i=1}^{n} \varphi(\lambda)_i V(\lambda)_i ; \quad (45)$$

Яркость L_F цвета F в расчетной системе XYZ равна:

$$L_F = Y \cdot 683, \qquad (46)$$

причем если определяется цвет излучения отраженного от какого-либо освещенного образца или прошедшего через него, то координата цвета Y численно совпадает с коэффициентом отражения или пропускания этого образца.

Для расчетной системы XYZ график цветности имеет вид прямоугольного треугольника (рис. 12), у которого координаты совпадают с коэффициентами цветности x и y. Например, точка E имеет координаты цветности цвета E, x_E и y_E. Цветовой график системы XYZ называют также диаграммой цветности.

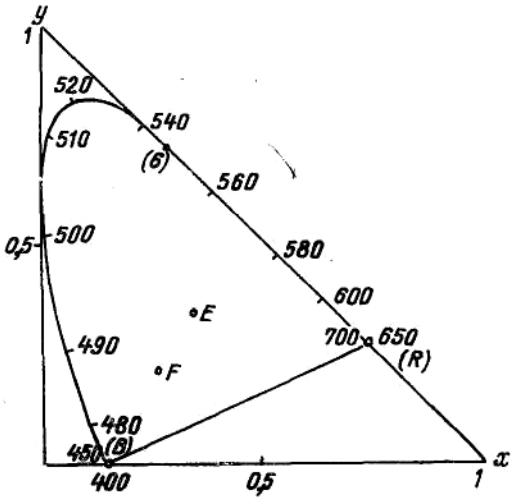


Рис. 12. Цветовой треугольник в системе XYZ

Точка цветности z цветового треугольника совпадает с началом координат. Значение z определяется расстоянием от точки, изображающей данную цветность до гипотенузы x y вдоль линии, параллельной оси абсцисс (например, zE).Для удобства расчетов один из удельных коэффициентов цвета условились

сделать пренебрежительно малым по отношению к другим и для некоторых спектральных цветов равным нулю. Это коэффициент $\bar{z}(\lambda)$, которым в расчетах можно пренебречь. Прямолинейный участок локуса совпадает со стороной xy треугольника для однородных излучений, расположенных в участке спектра с λ=540 - 780 нм.

Так как отсутствуют отрицательные коэффициенты цвета однородных излучений, то линия спектральных цветов целиком лежит внутри треугольника XYZ.

Как и в системе RGB, смесь равных количеств единичных цветов X, Y, Z дает белый цвет с цветностью, соответствующей излучению E. Центр цветового треугольника XYZ совпадает с центром цветового треугольника RGB, и точка, изображающая цветность белого равноэнергетического излучения E, лежит в центре тяжести треугольника XYZ.

Для коэффициентов цветности выполняется следующее равенство:

$$X_E = Y_E = Z_E = 1/3. \qquad (47)$$

Прямая O_x характеризует цветности излучений, имеющих нулевую яркость (L=Y=O), и называется алихной. Она не пересекает плоскость реальных цветов, так как не существует цвета (кроме черного), яркость которого была бы равна нулю. Поэтому все точки, лежащие на алихне, характеризуют цветности нереальных цветов. Прямая, точки которой характеризуют цветности излучений, имеющих Λ=1, проходит параллельно алихне, то есть оси O_x, и через точку R, соответствующую цветности монохроматического излучения с λ = 700 нм и Λ_R = 0.

2.3 Система L, λ_D, p. Стандартные источники белого излучения

Для систематизации и количественной оценки цветов используется колориметрический метод, основанный на том, что каждому цвету соответствуют три уровня возбуждения КЗС-приемников. Измерить их – значит выразить цвет тремя, числами, найти их цветовые координаты. Поэтому указанный метод называют также измерительным. Так как цветовые координаты непосредственно не связаны с характеристиками цветовых ощущений, то изменение координат не отражает качественно и количественно изменение цвета. Колориметрическая система, которая будет рассмотрена ниже, устраняет этот недостаток. Эта система позволяет получать непосредственное представление о цвете того или иного объекта или излучения, однако она непригодна для расчета цвета излучения или смеси излучений с заданным спектральным составом. Цветность излучения, его качество можно охарактеризовать двумя признаками.

Цветовой тон – свойство, обозначающее ощущение, возникающее при действии на глаз излучений разной длины волны. Названия цветов – красный, голубой и т. д. являются словесным выражением цветового тона. Все цветовые тона содержатся в спектре солнечного света или в спектре другого излучения, которое состоит из монохроматических излучений с λ от 380 до 780 нм. Исключение составляют лишь пурпурные тона, получающиеся смешением крайних спектральных цветов – синего и красного.

Использование понятия цветового тона основано на экспериментально установленной возможности тождественного воспроизведения любого цвета смесью белого с определенным монохроматическим излучением. Отметим, что словесные описания цветов условны и недостаточно определены. Поэтому цве-

товой тон любого излучения численно характеризуют **доминирующей длиной волны $\lambda_ф$**, т. е. длиной волны такого монохроматического излучения, которое нужно смешать с белым излучением, чтобы получить исследуемый цвет.

Между доминирующей длиной волны однородного излучения и цветовым тоном существует связь: длина волны – объективно измеряемая величина, а цветовой тон – свойство зрительного ощущения, т. е. субъективная зрительная характеристика длины волны.

Насыщенность цвета – степень отличия ощущения цветности заданного излучения от цветности белого. Например, красный или синий цвета воспринимаются как цвета с высокой степенью насыщенности, мало разбавленные белым. При смешении какого-либо однородного излучения с белым в различных соотношениях получают разные цвета. Если однородное излучение одно и то же, то все эти цвета одинаковы по цветовому тону, но различны по насыщенности. Доля примеси белого цвета к монохроматическому характеризуется **чистотой цвета р:**

$$p = \frac{\Phi_\lambda}{\Phi}, \qquad (48)$$

где $\Phi = \Phi_б + \Phi_\lambda$ – световой поток данного цвета;
Φ_λ и $\Phi_б$ – потоки однородного и стандартного белого излучений, смесь которых дает данный цвет.

Чистота цвета может быть выражена как

$$P = \frac{L_\lambda}{L_б + L_\lambda} = \frac{L_\lambda}{L}, \qquad (49)$$

где L_λ, $L_б$ и L – яркости спектрального, белого цветов и цвета смеси.

Чем меньше доля спектрального и чем больше доля белого цвета, тем слабее будет выражен цветовой тон цвета смеси. Чем

меньше доля белого и больше доля спектрального цвета в смеси, тем отчетливее выражен цветовой тон. В предельных случаях, когда L_λ=0, p = 0 получается белый цвет; $L_б$ = 0;. P = 100 – чистый спектральный цвет. Таким образом, цветами, обладающими максимальной чистотой, являются цвета однородных излучений. Излучения с p = 0 (белый, серый цвет) – ахроматические. Они не окрашены, т. е. не имеют цвета, и различаются только по яркости.

Насыщенность – свойство зрительного восприятия, позволяющее оценивать количество спектрального цвета в суммарном цветовом ощущении, в системе L, $\lambda_ф$, p выражается через объективную величину – чистоту цвета p.

Используя систему L, $\lambda_ф$, p положение точки на цветовом графике можно задавать не только координатами цветности x и y, но и λ_d и p. Если через точки, изображающие цветность данного белого излучения (точка E, координаты x_E, y_E) и цветность данного излучения (точка C, координаты x, y), провести прямую до пересечения с локусом, то точка пересечения даст значение λ_d т. е. доминирующей длины волны монохроматического излучения, которое нужно смешать с данным белым излучением, чтобы получить цвет данного излучения (рис. 13).

Если отрезок, проходящий через белый цвет и другой цвет, например F, пересекает линию пурпурных цветов, то цветовой тон определяется длиной волны излучения λ_d, дополнительного к пурпурному, а чистота цвета излучения p равна

$$P = \frac{L_n}{L_n + L_б}, \qquad (50)$$

где L_n — яркость пурпурного цвета.

Через координаты цветности чистота цвета выражается как

$$P = \frac{y_\lambda(x - x_б)}{y(x_\lambda - x_б)} = \frac{y_\lambda(y - y_б)}{y(y_\lambda - y_б)}, \qquad (51)$$

где x_λ, y_λ – координаты цветности однородного излучения, $x_б$, $y_б$ – координаты цветности источника белого излучения; x, y – смеси белого и однородного излучений.

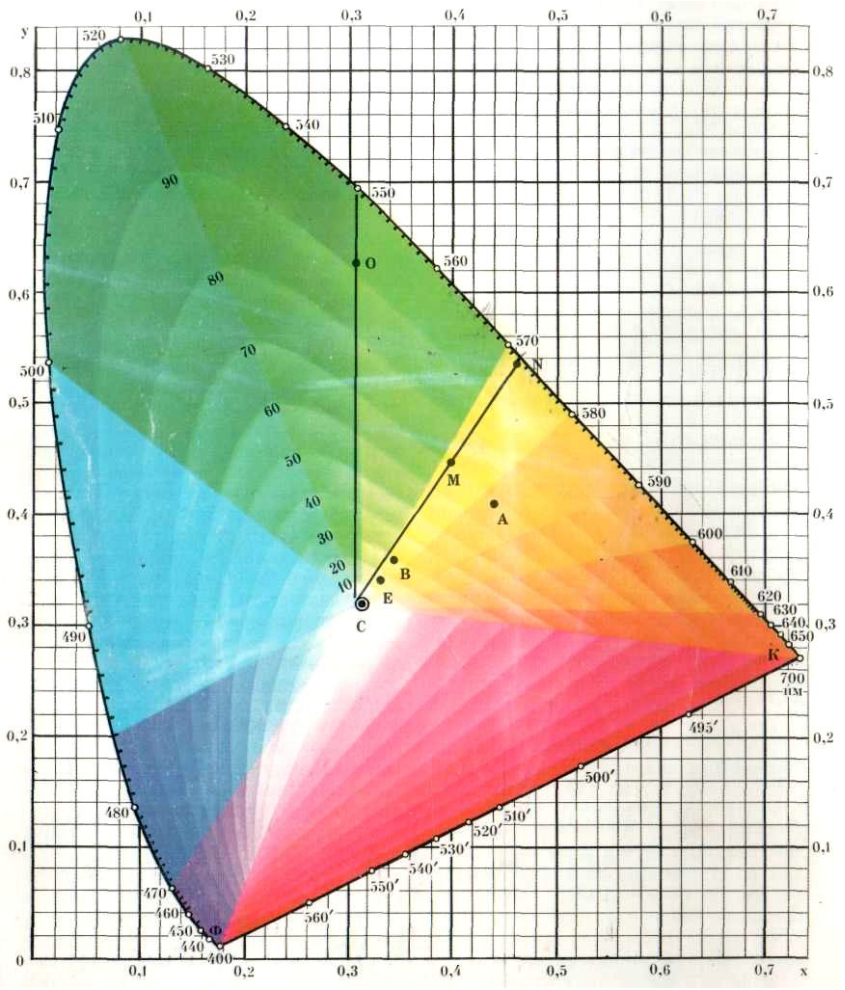


Рис. 13. Определение цветового тона

Цветовой тон, особенно для малонасыщенных цветов, зависит от выбора белого. Понятие белого цвета условно – белыми могут считаться все цвета, лежащие в центре цветового графика. МКО стандартизованы как белые следующие источники излучения, относительное спектральное распределение которых в видимой области соответствует излучению черного тела (полного излучателя):

– источник А - T_c= 2854 К (вечернее освещение);
– источник В - T_c = 4800 К (дневное освещение);
– источник С - T_c= 6500 К (дневное освещение).

Отметим, что в колориметрии используется также стандартное излучение, создаваемое источником D_{65}, имитирующим дневной цвет с цветовой температурой T_c=6504К.

Излучение Е, имеющее постоянную спектральную плотность во всем диапазоне длин волн, близко к излучению черного тела при T_c = 5200 К.

Излучение А получают, используя газополную лампу накаливания с вольфрамовой нитью, остальные – при помощи источника А и соответствующих стеклянных или жидкостных светофильтров.

Геометрическим местом точек цветностей излучений с различной цветовой температурой является кривая, проходящая вблизи точки Е. При понижении цветовой температуры, цветность излучения приближается к цветности оранжево-красных монохроматических излучений.

Для удобства практического использования на цветовой график xy наносят линии постоянного цветового тона и насыщенности по отношению к стандартным источникам (Приложение Б) по отношению к А и Е. При расчете переносят координаты цветности на цветовой график и определяют λ_d и p данного излучения. Из рис. 13 видно, что уменьшение насыщенности происходит неравномерно для разных спектральных цветов.

3 МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТА ЦВЕТА

Наиболее часто для определения цветовых характеристик применяют два метода: метод фотоэлектрической колориметрии и спектрофотометрический метод.

3.1 Метод фотоэлектрической колориметрии

Прибор, предназначенный для цветовых измерений, называется колориметром.

В объективных колориметрах приемниками служат селеновые фотоэлементы. Фототок фотоэлемента регистрируется стрелочным гальванометром или гальванометром осциллографа. Если к фотоэлементу подобрать три корригирующих светофильтра, так чтобы каждый из них удовлетворял одному из трех записанных уравнений:

$$\begin{cases} \varphi(\lambda)\tau_x(\lambda) = \bar{x}(\lambda) \\ \varphi(\lambda)\tau_y(\lambda) = \bar{y}(\lambda) \\ \varphi(\lambda)\tau_z(\lambda) = \bar{z}(\lambda) \end{cases} \qquad (52)$$

где $\varphi(\lambda)$ – функция относительной чувствительности фотоэлемента; $\tau_x(\lambda), \tau_y(\lambda), \tau_z(\lambda)$ – коэффициенты спектрального пропускания корригирующих светофильтров, то показание гальванометра, включенного в цепь фотоэлемента с соответствующим светофильтром, даст величину, пропорциональную одной из координат цвета i_x, i_y, i_z.

$$\begin{cases} i_X = C_X \int P(\lambda)\tau_X(\lambda)_\varphi(\lambda)d\lambda \\ i_Y = C_Y \int P(\lambda)\tau_Y(\lambda)_\varphi(\lambda)d\lambda \\ i_Z = C_Z \int P(\lambda)\tau_Z(\lambda)_\varphi(\lambda)d\lambda \end{cases} \quad (53)$$

где C_X, C_Y, C_Z – постоянные коэффициенты; $P(\lambda)$ – относительная спектральная плотность излучения источника света.

При конструировании фотоэлектрических колориметров возникает большая трудность в подборе светофильтра, который позволил бы измерить координату цвета x. Это вызвано тем, что кривая $x(\lambda)$ имеет два максимума в разных частях спектра. Поэтому во всех выпускаемых фотоэлектрических колориметрах вместо международной кривой $x(\lambda)$ воспроизводится трансформированная кривая $\bar{x}_н(\lambda)$, связанная с удельными координатами цвета соотношением:

$$\bar{x}_н(\lambda) = 0{,}833\bar{x}(\lambda) + 0{,}333\bar{y}(\lambda) - 0{,}76\bar{z}(\lambda), \quad (54)$$

При использовании фотоэлектрических колориметров с трансформированной кривой $\bar{x}_н(\lambda)$, координаты цвета x, y, z определяются по силе фототоков i_X, i_Y, i_Z.

$$\begin{aligned} x &= 1{,}2C_x i_x - 0{,}4C_y i_y + 0{,}2C_z i_z; \\ y &= C_y i_y; \\ z &= C_z i_z. \end{aligned} \quad (55)$$

Для цветовых измерений пиротехнического пламени применяется фотоэлектрический колориметр. Он состоит из трех селеновых фотоэлементов, каждый из которых снабжен корри-

гирующим светофильтром, пропускающим свет в определенной области спектра. Каждый фотоэлемент присоединен к гальванометру осциллографа.

При одновременном освещении всех трех фотоэлементов измеряются с помощью гальванометров силы фототоков, пропорциональные освещенности в спектральных диапазонах. Эти силы фототоков связаны с координатами света. Эти силы фототоков связаны с координатами света посредством приведенной системы уравнений.

Постоянные коэффициенты C_x, C_y, C_z определяются градуировкой колориметрической головки по эталонному источнику излучения, в качестве которого обычно используется светоизмерительная лампа накаливания, нагретая до цветовой температуры 2854 К (источник света А).

Схема градуировки колориметрической головки приведена на рис. 14. Градуировка колориметрической головки производится на фотометрической скамье.

Градуировочная осциллограмма показана на рис. 15, значения i_x, i_y, i_z измеряются по отклонению соответствующих гальванометров h_x, h_y, h_z

$$i_x(A) \approx h_x(A); i_y(A) \approx h_y(A); i_z(A) \approx h_z(A), \quad (56)$$

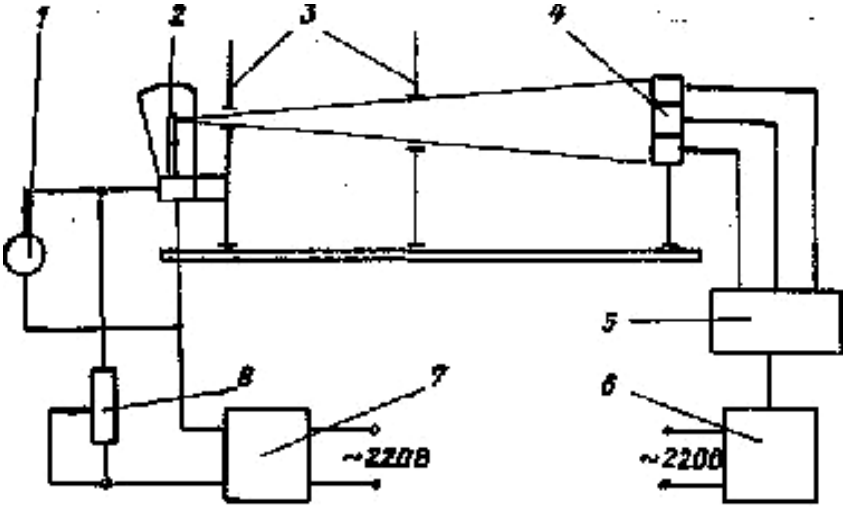


Рис. 14. Схема установки для градуировки колориметрической головки: 1 – вольтметр; 2 – источник света типа А; 3 – экраны; 4 – колориметрическая головка; 5 – осциллограф; 6 – блок питания осциллографа; 7 – блок питания источника света; 8 – реостат

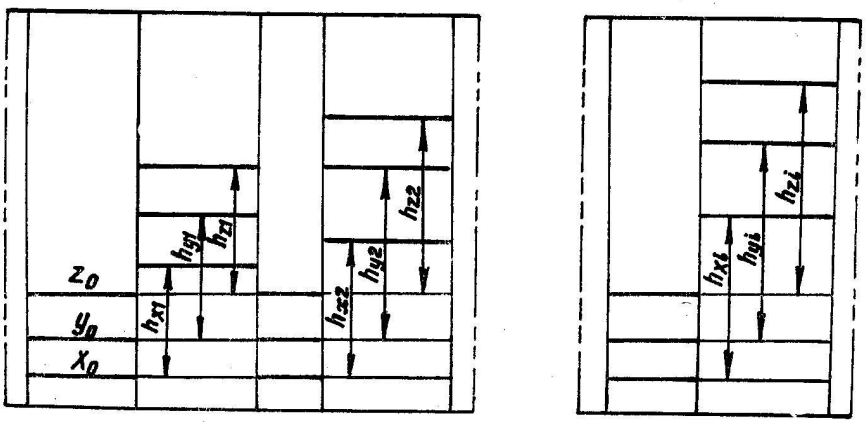


Рис. 15. Градуировочный график

Цветность изображается точкой в системе прямоугольных координат цветности XY. Помимо координат цветности X и Y, цветность излучения характеризуется отношениями координат цвета

$$\alpha = \frac{X}{Y}; \beta = \frac{Y}{Z}, \qquad (57)$$

Координаты цветности α и β рассчитываются по силе фототоков приемников излучения колориметра

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{X}{Y} = \frac{C_x i_x}{C_y i_y} = C_\alpha; \frac{i_x}{i_y}; \\ \beta &= \frac{Z}{Y} = \frac{C_z i_z}{C_y i_y} = C_\beta; \frac{i_z}{i_y}; \end{aligned}, \qquad (58)$$

При градуировке прибора по источнику А градуировочные коэффициенты

$$\begin{aligned} C_\alpha &= 1{,}18 \frac{i_y(A)}{i_x(A)}; \\ C_\beta &= 0{,}356 \frac{i_y(A)}{i_z(A)}. \end{aligned}, \qquad (59)$$

Координаты α и β связаны с координатами X и У определенными математическими соотношениями. Линии постоянных значений α и β образуют на цветовом графике XУ два пучка прямых, исходящих из точек А (X = 0,167; У = 0,00) и В (X = 1,00; У=0,00),

Такая номограмма позволяет определить координаты цветности (X, У) по точке пересечения двух прямых для соответствующих значений α и β. На основании экспериментальных

данных рассчитываются значения величин α и β. По номограмме определяются соответствующие им координаты цветности (X и Y).

Доминирующая длина волны λ, и чистота цвета P находятся по координатам цветности на стандартном цветовом графике для источника A.

Методика проведения эксперимента. Определение цвета пиротехнического пламени колориметрическим методом состоит из следующих этапов:

- градуировка колориметрической головки;
- расчет по градуировочной осциллограмме коэффициентов $C\alpha$ и $C\beta$;
- регистрация показаний колориметрической головки при горении состава;
- обработка осциллограммы: измерения в нескольких точках ординат h_x, h_y, h_z с точностью 0,5 мм (рис. 16) и нахождение средних значений;
- определение коэффициентов α и β;
- определение координат цветности (X, Y) на номограмме по точке пересечения двух прямых для соответствующих значений α и β;
- нахождение, доминирующей длины волны X и чистоты цвета P по координатам цветности (X, Y) на стандартном цветовом графике.

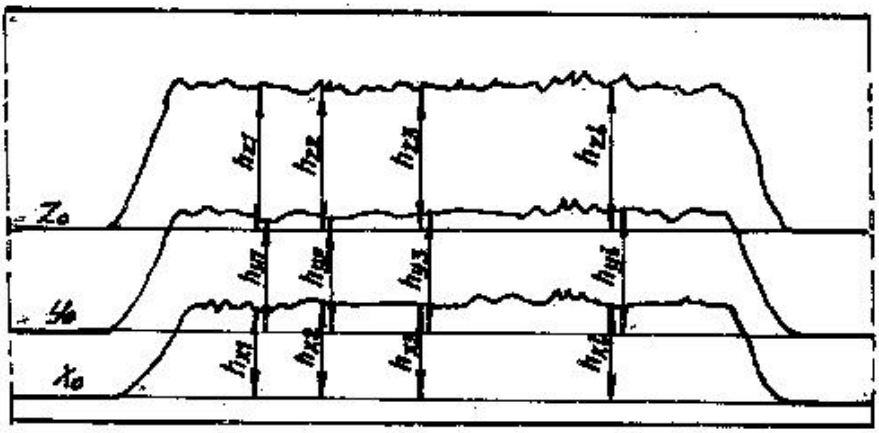


Рис. 16. Примерная осциллограмма,
полученная с помощью колориметра

3.2 Спектрофотометрический метод

Спектральным методом определяется распределение энергии излучения пламени по спектру.

Методика проведения эксперимента. Съемка спектров в видимой области проводится с помощью спектрографа ИСП – 51 со стеклянной оптикой на аэрофотопленку. Схема спектрографа ИСП – 51 приведена на рис. 17.

Для определения длин волн в качественном анализе применяется, в качестве шкалы длин волн, хорошо изученный спектр. В видимой и УФ-областях чаще всего используется дуговой спектр железа, который снимается рядом с изучаемым спектром. Для спектрографов имеются атласы с увеличенными фотографиями спектра железа.

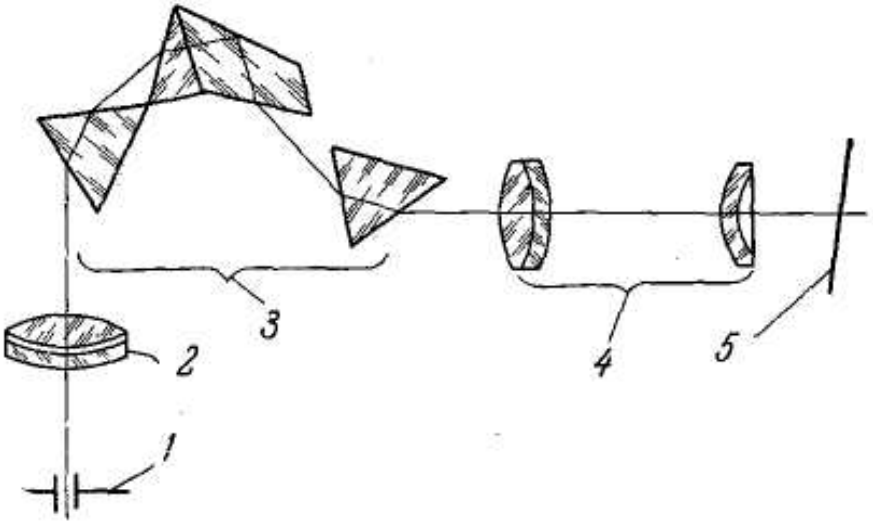


Рис.17. Оптическая схема спектрографа ИСП-51:
1 – входная щель коллиматорной трубы; 2 – объектив коллиматора; 3 – трехпризменная диспергирующая система; 4 – камерный объектив; 6 – плоскость спектра

Для получения спектра железной дуги используется дуга между двумя железными электродами. Идентификацию излучателей проводят на спектропроекторе ПС - 18 и компараторе ИЗА - 2. Распределение оптической плотности почернения по длинам волн записывают на микрофотометре ИФО -51 (рис. 18).

Принцип работы двухлучевого регистрирующего микрофотометра основан на сравнении – компарировании – светового потока Ф-1, прошедшего через измеряемый объект, со световым потоком оптической ветви Ф-2, прошедшим через прецизионный "серый" клин с переменной по длине оптической плотностью.

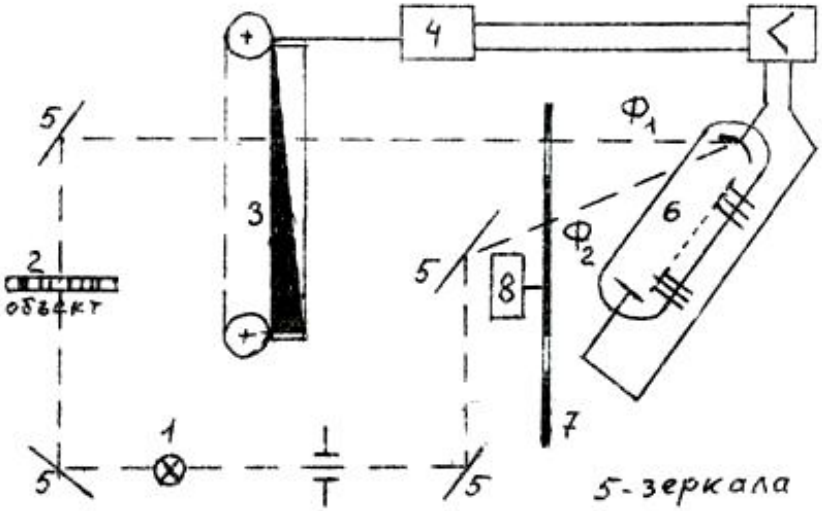


Рис.18. Принципиальная схема микрофотометра ИФО-451:
1 – источник света; 2 – измеряемый объект; 3 – клин фотометрический; 4 – серводвигатель; 5 – усилитель переменного тока; 6 – фотоприемник; 7 – диск модулятора; 8 – электродвигатель; I - ветвь измерительная; II - ветвь сравнения.

В этой схеме использован общий для обоих каналов источник света 1 и общий приемник излучения 6 - фотоэлектронный умножитель ФЭУ-17А.

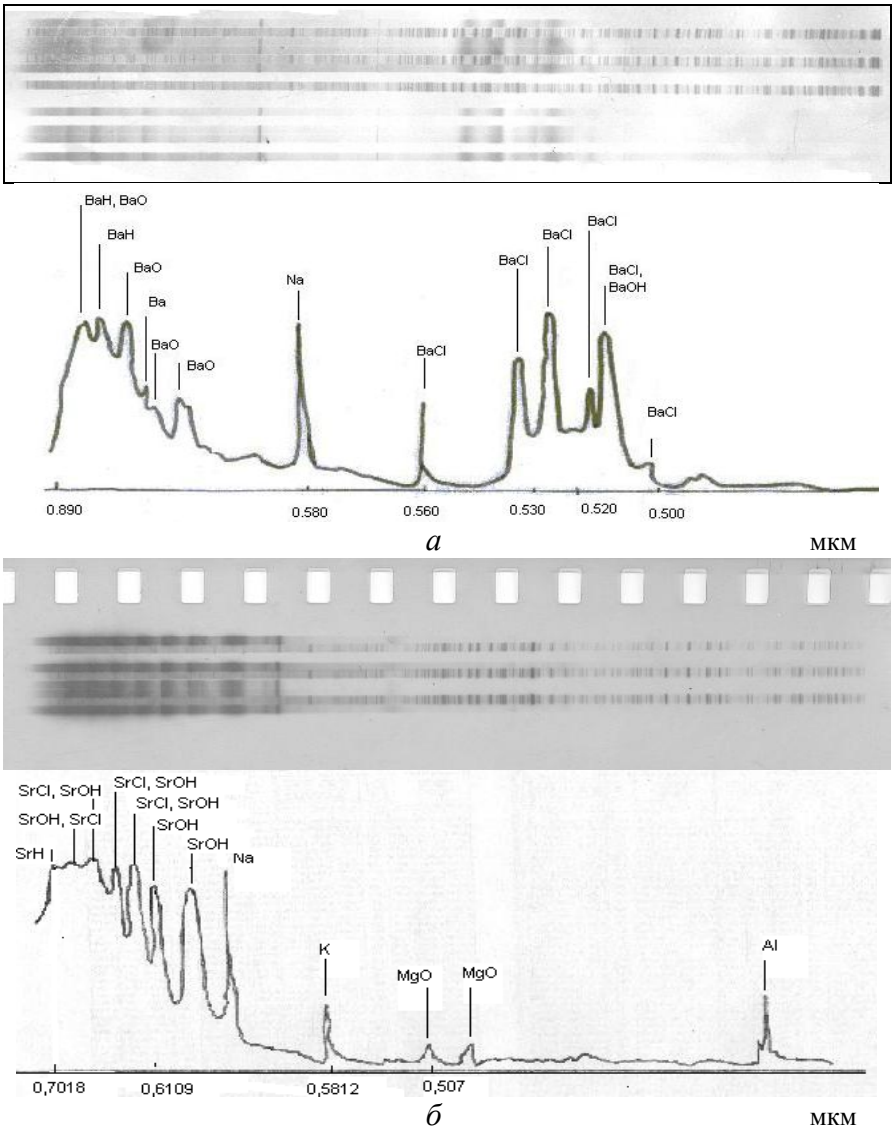
Сравниваемые световые штоки Ф-1 в Ф-2 поочередно проходят секторные вырезы в диске 7 модулятора, который вращается от электродвигателя 8. Если оба потока, попадающие на фотоприемник, одинаковы, то в анодной цепи ФЭУ фототок отсутствует, так как усилитель на постоянный ток не реагирует. Если потоки Ф-1 и Ф-2 не равны, то в анодной цепи ФЭУ появляется пульсирующий ток. К фотоэлектронному умножителю подключен усилитель переменного тока, настроенный на часто-

ту модуляции световых пучков. Сигнал отработки поступает на управляющую обмотку серводвигателя 4, приводящего в движение фотометрический клин 3. В данном приборе клин наполнен линейным по оптической плотности. Кинематический клин связан с пером самописца. Следовательно, перемещение пера будет однозначно связано с оптической плотностью исследуемого объекта. Отработка будет происходить до выполнения условия Ф1 = Ф2.

Пироэлементы сжигают в вертикальной камере. Образец устанавливают в камере сжигания так, чтобы центр зоны пламени располагался на оптической оси спектрографа. При съемке задают ширину щели спектрографа и время экспозиции. Съемку спектра пламени осуществляют после сгорания воспламенительного состава, чтобы спектры его продуктов не накладывались на спектр пламени состава. При съемке снимают крышку со щели спектрографа и по истечении времени экспозиции закрывают.

После окончания съемок кассету закрывают и проявляют. Строят кривую спектрального распределения оптической плотности. На рис. 19 приведены фотографии пленок и кривых спектрального распределения интенсивности излучения зеленого (рис. 19а) и красного (рис. 19б) пиротехнических пламен. На рисунке отчетливо виден спектр железной дуги и полосы, соответствующие определенным излучателям.

Природа излучателя установлена в результате идентификации спектра пламени со спектром железной дуги: по характерным полосам спектра железной дуги определяется длина волны полосы, а затем, используя справочники, определяют природу излучателя.



а

б

Рис.19. Фотографии и кривые спектрального распределения для состава зеленого (а) и красного (б) огня

Кривая спектрального распределения соответствует степени почернения фотопластинки: чем выше почернение – тем выше пик на кривой. Высота пика измеряется в миллиметрах, а по оси абсцисс откладываются длины волн, на которые приходится пик.

3.3 Определение цветовых характеристик спектроколориметром «ТКА-ВД»

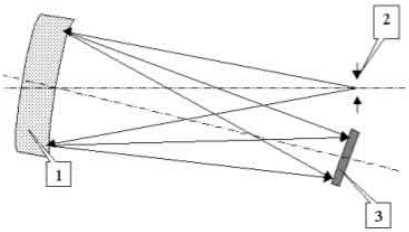


Рис. 20. Оптическая схема спектроколориметра «ТКА-ВД»: 1 – дифракционная решетка; 2 – входная щель; 3 – фотодиодная линейка

Спектроколориметр предназначен для измерения спектральных характеристик источников оптического излучения координат цветности x, y, u, v, координат цвета X,Y,Z, коррелированной цветовой температуры $T_ц$. (рис. 20).

Оптическая схема прибора представляет собой полихроматор на дифракционной решетке с регистрацией разложенного излучения фотодиодной линейкой. Диапазон линейности сигналов достигает шести порядков. Обратная линейная дисперсия составляет 49 нм/мм.

Принцип действия прибора основан на измерении спектра излучения протяженного источника оптического излучения в видимой области 390-740 нм с последующей математической обработкой результатов измерения с помощью микропроцессорного устройства.

Прибор имеет возможность отображения информации двумя способами: вывод информации на встроенный ЖКИ; вывод информации на RS-232 порт.

Во втором случае необходимо иметь ПК с последовательным портом RS-232 (COM) и входящий в комплект кабель. Данные передаются только с прибора на персональный компьютер, связь осуществляется на скорости 115200 бод при стандартных настройках порта. Для приема данных необходимо использовать программу «Спектроколориметр» для Microsoft Windows 95/98/Me/2000/XP.

Основные технические данные и характеристики спектроколориметра «ТКА-ВД» представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные технические данные и характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазоны измерения:	
освещенности, лк	10 - 200 000
яркости, кд/м^2	10 - 20 000
цветовой температуры, К	1600 - 16 000
Предел допустимого значения основной относительной погрешности измерения:	
освещенности, %	±10,0
яркости, %	±10,0
Пределы допустимого значения абсолютной погрешности измерения координат цветности x, y, не более: тепловых источников	±0,005
Для питания прибора используется аккумулятор 170 мАч 8,4 В (типоразмер батареи "Крона") Габаритные размеры прибора, мм (не более):	
измерительный блок	160x85x30
фотометрическая головка	150x98x50
Масса прибора, кг (не более)	0,6
Средняя наработка на отказ, ч, не менее	2500

Методика проведения работы

При измерении цветовых характеристик при помощи спектроколориметра необходимо учесть, что выход прибора на режим составляет 5-8 секунд, поэтому массу состава необходимо подбирать таким образом, чтобы время горения состава было не менее 10 секунд.

Испытания проводятся в вертикальной камере, при включенной тяге. Прибор помещают на штативе, на расстоянии 50 см от образца. Приемник фотометрической головки располагают на оптической оси, проходящей через середину предполагаемого пламени. После включения прибора выбирают режим "X=, Y= " и поджигают образец. **Внимание! Строго соблюдайте правила техники безопасности!** По истечении 5-8 сек нажимают на кнопку «HOLD». При этом показания прибора фиксируются на дисплее.

Если прибор подключен к персональному компьютеру, то фиксировать прибор нет необходимости. Программа обработки данных формирует таблицу данных, проанализировав которую возможно выбрать необходимые результаты, полученные после выхода прибора на режим. Получив значения координат X и Y, применяя цветовой график можно определить доминирующую длину волны и насыщенность цвета пламени. Результаты заносятся в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения цветовых характеристик пламен

№	Состав	Координаты цвета		Доминирующая длина волны, нм	Насыщенность цвета пламени, %	Примечания
		X	Y			
1	2	3	4	5	6	7

По окончании проведения эксперимента обсуждаются результаты и делаются выводы по работе.

3.4 Цветовые расчеты

При разработке фейерверочных составов и составов цветных огней необходимо получить количественную характеристику цвета, поэтому важное место занимают расчеты цветности пламен. Расчеты сводятся к определению доминирующей длины волны и насыщенности цвета пламени.

В общем случае цветовые расчеты сводятся к сложению цветов. Из уравнения

$$C = x_1 X + y_1 Y + z_1 Z, \qquad (60)$$

следует, что любой цвет состоит из трех основных цветов X, У и Z, взятых соответственно в количествах x_1, y_1, и z_1. Сложение нескольких цветов заключается в суммировании их координат цвета. Необходимо отметить, что суммировать следует координаты цвета x_1, y_1, и z_1, а не координаты цветности x, y и z, которые являются как бы относительными координатами и не отражают количества смешиваемых цветов.

Цветность сложного излучения с линейчатым спектром определяется следующим образом. Так как в линейчатом спектре излучения имеется несколько монохроматических линий, координаты цвета x_1, y_1, и z_1 вычисляют как суммы соответствующих координат монохроматических составляющих, т. е.

$$x_1 = \sum x_1(\lambda), \quad y_1 = \sum y_1(\lambda) \quad z_1 = \sum z_1(\lambda) \qquad (61)$$

где $x_1(\lambda)$, $y_1(\lambda)$, $z_1(\lambda)$ – координаты цвета данной длины волны излучения λ.

Для расчета цветности суммы этих спектральных линий необходимо знать мощность $F(\lambda)$ излучения в ваттах для каждой

линии спектра и иметь таблицу стандартного колориметрического наблюдателя МКО (табл. Приложения А) со значениями удельных координат цвета $x_1(\lambda)$, $y_1(\lambda)$, $z_1(\lambda)$. Используя выражения:

$$x_1(\lambda) = \bar{x}(\lambda)F(\lambda),$$

$$y_1(\lambda) = \bar{y}(\lambda)F(\lambda), \qquad (62)$$

$$z_1(\lambda) = \bar{z}(\lambda)F(\lambda),$$

$x_1 = \sum x_1(\lambda)$ и зная F(λ), можно подсчитать координаты цвета $x_1(\lambda)$, $y_1(\lambda)$ и $z_1(\lambda)$ по формулам

$$x_1 = \sum x_1(\lambda), \quad y_1 = \sum y_1(\lambda) \quad z_1 = \sum z_1(\lambda) \qquad (63)$$

По этим координатам определяют с помощью уравнений

$$x = x_1 / (x_1 + y_1 + z_1) = x_1 / m, \qquad (64)$$

$$y = y_1 / (x_1 + y_1 + z_1) = y_1 / m \qquad (65)$$

$$z = z_1 / (x_1 + y_1 + z_1) = z_1 / m \qquad (66)$$

координаты цветности x и y, по которым на цветовом графике находят λ и P.

Пример определения и расчета цветности пиротехнического пламени.

1. Проводим съемку спектра пламени;
2. Получаем кривую спектрального распределения (рис. 21);

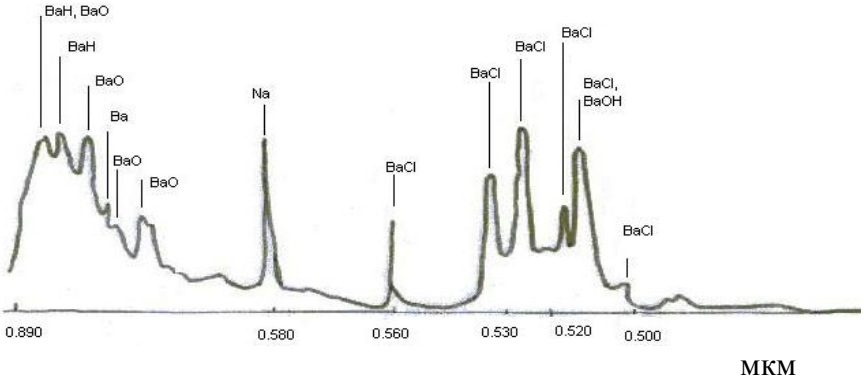


Рис. 21. Пример расчета цветовых характеристик пламен

3. Выбрав масштаб, определяем длины волн, соответствующие пикам на кривой;

4. Определяем мощность излучения F_b F_2, F_3 в миллиметрах. На графике распределения плотность почернения соответствует интенсивности излучения пламени, приходящуюся на данную длину волны, поэтому на практике, при обработке распределения плотности почернения в зависимости от длины волны измеряемая интенсивность берется в миллиметрах.

Например:

Пусть получены максимумы, которые соответствуют монохроматическому излучению с длиной волны λ_1=543 нм, λ_2=565 нм и λ_3=575 нм мощностью соответственно F_1= 235 Вт, F_2=375 Вт и F_3=2 Вт, необходимо определить цветность этого сложного излучения.

Находим из табл. приложения А удельную координату цвета $\bar{x}(\lambda)$ для λ=543 нм, интерполируя значение $\bar{x}(\lambda)$ для 540 и 545 нм,

$\bar{x}(\lambda)$ = 0,2904 + [(0,3597 – 0,2904) 3:5] = 0,3320;

$\bar{y}(\lambda)$ = 0,9540 + (0,9803 – 0,9540) 3:5 = 0,9698;

$\bar{z}(\lambda)$ = 0,0203 + (0,0203 – 0,0134) 3:5 = 0,0168.

Аналогично вычисляем $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ и $\bar{z}(\lambda)$ для λ = 565 нм и λ = 575 нм.

Рассчитываем $\bar{x}(\lambda)$ для λ = 543 нм:

$$x_1(\lambda) = \bar{x}(\lambda)F(\lambda) = 0{,}3320 \cdot 2{,}35 = 0{,}7802.$$

Аналогично вычисляем $x_1(\lambda)$, $y_1(\lambda)$ и $z_1(\lambda)$ для λ = 543 нм, λ = 565 нм и λ = 575 нм.

Определяем $\sum x_1(\lambda)$, $\sum y_1(\lambda)$ и $\sum z_1(\lambda)$ для длин волн 543, 565 и 575 нм, а также

$$m = \sum x_1(\lambda) + \sum y_1(\lambda) + \sum z_1(\lambda), \qquad (67)$$

Все результаты записываем в табл. 4.

Таблица 4

Результаты расчетов

Монохроматические излучения		Удельные координаты цвета (Приложение А)			Координаты цвета		
λ, нм	F(λ), Вт	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$	$x_1(\lambda)$	$y_1(\lambda)$	$z_1(\lambda)$
543	2,35	0,3320	0,9608	0,0168	0,780	2,279	0,0411
565	3,75	0,6784	0,9786	0,0027	2,544	3,670	0,0101
575	2,00	0,8425	0,9154	0,0018	1,685	0,831	0,0036
					Σ=5,009 m=	6,780	0,0548

Затем вычисляем координаты цветности сложного излучения: $x = \sum x_1(\lambda)/m = 5{,}009:11{,}844 = 0{,}423$

$y = \sum y_1(\lambda)/m = 6{,}780: 11{,}844 = 0{,}572.$

На цветовом графике (Приложение А) по координатам x=0,423 и y=0,57 находим длину волны λ = 590 нм и чистоту сложного излучения P = 0,98.

Эти данные показывают, что найденный цвет излучения оранжевый с большой чистотой. При наличии в линейчатом спектре сложного излучения большего числа линий, чем 3, расчет производится для всех линий спектра аналогично.

4 СОСТАВЫ ЦВЕТНЫХ ОГНЕЙ

4.1 Теоретические основы излучения пиротехнических пламен

4.1.1 Теоретические основы образования цвета при горении составов

Свечение, образующееся при горении пиротехнических составов, обусловлено излучением продуктов сгорания состава:

$$I = \sum I_{\text{прод.сгорания}} \qquad (68)$$

где I и $I_{\text{прод. сгорания}}$ – сила света пламени и продуктов сгорания.

Специальный эффект, образующийся при горении пиротехнического состава обеспечивается наличием и способностью целевых продуктов сгорания.

Излучение энергии в виде видимого света возможно при:

- температурном свечении продуктов сгорания;
- атомарном излучении;
- молекулярном излучении;
- хемилюминесценции.

Температурное свечение имеет место в случае с нагреванием в пламени твердых тел или жидких частиц до высоких температур. Пламя представляет собой излучающую систему, а излучение нельзя рассматривать в отрыве от спектров. Горячие частицы излучают в широком спектре, освобождаясь от избыточной энергии, образуя сплошной спектр – континуум. Чем выше температура, тем короче длина волны излучаемого света. Полная энергетическая светимость абсолютно черного тела (АЧТ), согласно закону Стефана – Больцмана, пропорциональна четвертой степени температуры пламени, поэтому незначительное повышение температуры приводит к резкому усилению

спектральной плотности энергетической светимости:

$$M = \sigma T^4, \qquad (69)$$

где σ – постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma \approx 5{,}6697 \cdot 10^{-8}$ Вт/м^2·К$^{-4}$
Т – температура, К.

Излучение реальных тел в большинстве своем отличаются от излучения АЧТ. В табл. 5 приведено видимое излучение частичек угля, которые по своим свойствам является наиболее близким к АЧТ.

Таблица 5

Излучение частичек угля

Т, К	ºС	Цвет
750	480	Слабое красное свечение
850	580	Темно - красный
1000	730	Ярко красный, слегка оранжевый
1200	930	Ярко-оранжевый
1400	1100	Бледный желто-оранжевый
1600	1300	Желто-белый
>1700	>1400	Белый

Первые фейерверочные составы изготовлялись с применением железа и угля. Эти составы в основном были искристо-форсовые, и эффект был основан на термическом излучении твердых частиц, которые не могли обеспечить получение при горении цветного пламени. Открытие хлоратов и перхлоратов в XVIII веке позволили получить цветные пламена. В последнее время вопросы цветообразования в пламени исследовались довольно широко и было установлено, что целевыми продуктами сгорания, обеспечивающими яркие краски современных фейерверков, являются газообразные селективно излучающие молеку-

лы и атомы. Среди большого разнообразия пламен пиротехническое пламя отличается сложностью, поэтому в формировании цвета пламени принимает участие большое количество разных веществ, однако цветообразующими являются атомы или молекулы, поэтому и пламена можно условно разделить на атомарно- и молекулярноизлучающие.

4.1.2 Атомарное излучение

Исследования спектров излучения пиротехнического пламени показали, что в целом ряде случаев, помимо существования обычного для пиротехнического пламени континуума, еще наблюдаются линейчатые и полосатые спектры. ***Линейчатые спектры характеризуют излучения атома***, ***полосатые – молекулы***. Атомарное и молекулярное излучение может быть вызвано различными причинами. Для пиротехнического пламени причинами, вызывающими атомарное и молекулярное свечение, следует признать либо температурное возбуждение, либо процессы, протекающие при химических реакциях (***хемилюминесценция***).

Остановимся на общих условиях возбуждения атомов и молекул к свечению.

Атомарное и молекулярное излучение базируется на учении о строении атома, который состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. По представлению Бора в атоме имеются стационарные состояния, находясь в которых электрон не излучает энергию.

В нормальном состоянии атом обладает минимальным запасом энергии E_1. Под влиянием внешнего воздействия (тепла) электрон переходит с одного устойчивого состояния в другое состояние (E_2) с увеличением запаса энергии на ΔE. Возбужденное состояние неустойчиво и через короткий промежуток времени атом возвращается в первоначальное состояние. Такой са-

мопроизвольный переход сопровождается высвобождением соответствующего избытка энергии в виде излучения кванта света или фотона.

Этот процесс описывается уравнением:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu, \qquad (70)$$

где ν – частота излучения, $с^{-1}$;

h - постоянная Планка, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

E_1 и E_2 – энергия атома до и после излучения кванта света.

Схематически процесс изменения энергетического запаса атома представлен на рис. 22.

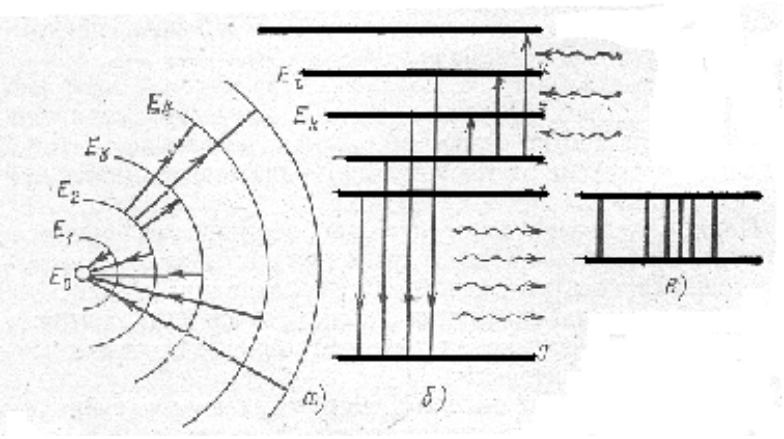


Рис. 22. Энергетические уровни атома:
а и б – квантовые переходы в атоме; в-вид спектра

В основе теории спектров лежат два постулата Бора:

1. Атомная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, соответствующих некоторой дискретной или непрерывной последовательности значений энергии системы.

2. Любое изменение этой системы связано со скачкообраз-

ным переходом системы из одного стационарного состояния в другое. При переходе атомной системы происходит испускание или поглощение электромагнитного излучения.

При переходе каждого атома из одного энергетического состояния в другое излучается только один фотон, а каждая спектральная линия образована громадным числом одинаковых фотонов, излученных разными атомами данного вида. Самый нижний уровень соответствует атому, находящемуся в невозбужденном состоянии. Его внутренняя энергия меньше энергии атома в любом возбужденном состоянии, и ее можно принять равной нулю. Над нулевым уровнем в определенном масштабе показывают положение других уровней, соответствующих разным степеням возбуждения атома. Если электроны перемещаются с нижних уровней на верхние, то происходит поглощение фотона (спектр поглощения), при переходе с верхнего на нижний уровень – происходит испускание фотона (спектр испускания). Для перевода электрона на более высокий уровень необходимо передать атому вполне определенную энергию. Ее обычно измеряют в электрон-вольтах и называют потенциалом возбуждения.

В возбужденном состоянии атом находится недолго, всего около 10^{-8} с. Он стремится отдать избыточную энергию и возвратиться в невозбужденное состояние. Переход происходит или сразу на нулевой уровень, или постепенно с одного уровня на другой, более низкий. При переходе атом излучает фотон с определенной энергией, поэтому каждая спектральная линия имеет определенный потенциал возбуждения, равный энергии ее верхнего уровня. Переход с разных верхних уровней на один и тот же нижний приводит к появлению серии спектральных линий атомов данного элемента. Поэтому каждый спектр характеризуется совокупностью частот (длин волн), линий и полос.

Линия, соответствующая переходу электрона с ближайшего к нулевому на нулевой уровень, называется резонансной ли-

нией. Как правила, эта линия возбуждается при температурах 500 –800^{0}С.

Каждая спектральная линия и полоса наряду с частотой (длиной волны) характеризуется интенсивностью или яркостью. ***Яркость спектральной линии*** – это энергетическая характеристика, которая определяется числом фотонов в единицу времени и энергией каждого фотона. Интенсивность спектральной линии обычно выражают в относительных единицах от 1 до 10, а иногда от 0 до 100.

Число излучаемых фотонов пропорционально числу атомов, находящихся в соответствующем возбужденном состоянии.

Порядок появления линий определяется числом энергетических уровней и возможностей перехода электрона. Излучение в видимой части спектра зависит от возбуждения только периферийных валентных электронов. При этом более интенсивное излучение в видимой части спектра обычно отвечает однократной ионизации даже у элементов многовалентных. Способность элемента к ионизации характеризуется потенциалом ионизации – количеством требуемой для этого энергии и выражается в электрон-вольтах, V_e. Потенциал ионизации определяет энергию, потребную для возбуждения последней серии атома и фактически является величиной, по значению которой можно судить о ***способности элемента к излучению.***

Теоретический энергетический максимум пиротехнического состава, при условии полного перехода энергии в световую составляет 20 V_e. Практически же возможно использование элементов с потенциалами ионизации 5-7 V_e. К числу таких элементов относятся: цирконий, редкоземельные элементы, титан, ванадий, хром, кальций, теллур, алюминий, стронций, лантан, барий, литий, натрий, калий и другие. Характеристики некоторых элементов, а также результаты визуальных наблюдений пламен приведены в табл. 6.

Таблица 6

Спектральные характеристики некоторых атомов

Элемент	Потенциал ионизации, V_e	Потенциал резонанса, V_e	Длина волны, нм	Цвет пламени
P^+	11,11	-	-	Густо-зеленая
Hg	10,31	4,86	254	
Zn	9,35	4,0	481	Голубая
Be^+	9,28	-	-	
Cd^+	8,95	3,8	326	Голубая
Sb^+	8,35	-	-	Светло-зеленая
B^+	8,25	-	-	Сине зеленая
Si^+	8,12	-	-	
Fe^+	7,83			
Cu^+	7,69	3,80	327, 325	Зеленая (после смачивания в азотной кислоте), голубая (после смачивания в соляной кислоте)
Ni^+	7,61	-	-	
Mg^+	7,61	2,70	457	
Mn^+	7,40	-	-	
Pb^+	7,38	-	-	Густо-зеленая
Sn^+	7,37	-	-	
Bi^+	7,25	-	-	
Zr^+	6,92	-	-	
Cs	6,90	-	-	
Ti^+	6,8	-	-	
Cr^+	6,74	-	-	

Окончание таблицы 6

Элемент	Потенциал ионизации, V_e	Потенциал резонанса, V_e	Длина волны, нм	Цвет пламени
Y^+	6,5	-	-	
Ca^+	6,09	1,88	657	От оранжевой до кирпично-красной
Tl^+	6,08	3,3	379,535	Зеленая
Редкие	От 6,0 до	-	-	
земли	7,0			
Al^+	5,96	3,1	394, 396	
Sr^+	5,67	1,79	689	Карминово – красная
La^+	5,50	-	-	
Li^+	5,37	1,84	671	Карминово-красная
Ba^+	5,19	1,60	791	
Na^+	5,12	2,09	589	Интенсивно-желтая
K^+	4,32	1,61	766, 769	Фиолетовая
Mg^{++}	14,97	4,41	279	
Ca^{++}	11,77	3,14	393	
Sr^{++}	10,89	6,54	408	
Ba^{++}	9,92	2,71	455	Желто зеленая
$Tb^=$	-	-	-	Желтая
As^+	-	-	-	Чисто-синяя
Mo^+	-	-	-	Желто-зеленая
Se^+	-	-	-	Васильково – голубая
Te^+	-	-	-	Сине-зеленая

4.1.3 Молекулярное излучение

В пиротехническом пламени, помимо атомарного излучения, имеет место молекулярное, существующее при более низких температурах. Однако, излучение молекул более сложно, чем излучение атома. В то время как последнее характеризуется одним видом движения – электронными переходами, для молекул имеет место целых три вида движений, оказывающих влияние на излучение. Помимо чисто электронных переходов, имеющихся в атоме, у молекулы еще есть вращение вокруг центра тяжести и колебания ядер друг относительно друга. Поэтому вместо единственной спектральной линии получается целый ряд линий, спектрально представленных в виде полос. Эти полосы при более тщательном исследовании оказываются состоящими из очень близкорасположенных линий.

Важным фактором существования молекул в пламени является температура пламени. Температурный предел излучения молекулы определяется температурой диссоциации. Поэтому, с одной стороны температура должна быть необходимой для возбуждения излучения молекулы, а с другой должна обеспечивать существование молекулы в пламени:

$$T_{возб.} \le T \le T_{диссоц.}. \qquad (71)$$

Для большинства молекул, излучающих цвет в пиротехническом пламени, температура находится в интервале от 2000 до 2200^0C.

В 30-х годах XX столетия Н.Ф.Жиров проведя анализ высокотемпературной устойчивости неорганических соединений, показал, что наименее устойчивыми из этих соединений являются хлориды. Они обладают более низкими точками кипения. Поэтому при высоких температурах хлориды легче переходят в газообразное состояние. Следовательно, при равных температурных условиях насыщенность пламени паром хлорида всегда

будет больше, чем для других соединений. До середины 70-х годов XX столетия считалось, что главным носителем цветности пиротехнического пламени являются атомы, оксиды и монохлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Спектральные исследования пиротехнических пламен проведенные Б.Е.Дауде, У. Мейеррикс, К. Козанке в США и Т. Симидзу в Японии показали, что в качестве излучателей могут выступать моногидраты, а в некоторых случаях моногидриды щелочных и щелочноземельных металлов.

4.1.4 Желтое пламя

В пиротехнике желтую окраску пламени можно получить используя атомарное излучение натрия, молекулярное излучение SrF_2, CaF_2 в нейтральной среде, оксида фосфора PO, а также имеются сообщения об излучении в желтой области спектра атомов тербия, однако наиболее часто при разработке желтопламенных пиротехнических составов используют излучение натрия. Это объясняется тем, что желтая окраска пламени натрия вызывается излучением его желтого *D*-дуплета резонансной линии с λ=588, 589 нм (рис. 23).

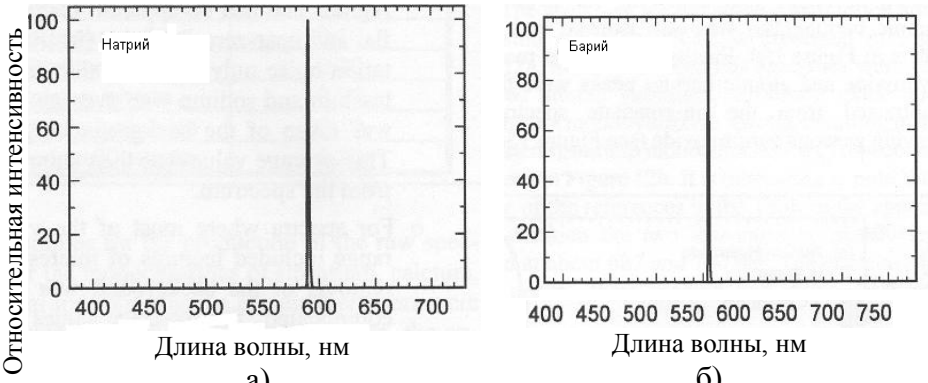


Рис. 23. Спектральные линии атомов: а) натрия; б) бария

Этот дуплет наиболее легко возбудим, имеет потенциал возбуждения 2,1 V_e и температуру возбуждения 800^0С.

При разработке пиросоставов наиболее часто используют нитрат натрия в качестве окислителя и поставщика основного излучателя, а также специальные цветопламенные добавки оксалат натрия, криолит, кремнефтористый натрий.

4.1.5 Желто-зеленое пламя

Желто-зеленый оттенок пламени придает атомарное излучение рения и молибдена. Соединения этих элементов не нашли широкого приме нения в пиротехнике поэтому наиболее часто для этих целей используют атомарное излучение бария и молекулярное оксида бария, оксида бора BO и оксида фосфора PO.

Яркое желто-зеленое пламя образуется при горении элементарного аморфного бора, однако это окрашивание вызвано не самим бором, а его оксидом BO с длинами волн λ = 520-530 нм (рис. 24). Потенциал диссоциации BO – 3,06 – 3,67 V_e.

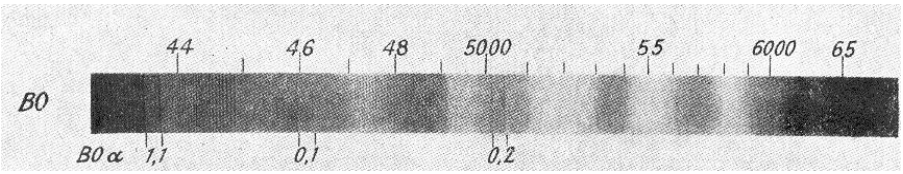


Рис. 24. Спектр оксида бора BO

Наиболее часто желто-зеленое пламя получают, используя атомарное излучение бария. Желто-зеленое излучение вызвано линией с λ = 552 нм.

4.1.6 Зеленое пламя

Зеленый цвет пламени придают атомы фосфора, сурьмы, меди, свинца. В великолепный зеленый цвет окрашивает пламя атом таллия с характерной для него линией λ = 535 нм и потенциалом возбуждения – 3,3 V_e. С использованием перхлората таллия были разработаны составы зеленого огня, однако из-за дороговизны таллия и его солей они не используются. Кроме таллия в зеленый цвет пламя окрашивает рений.

При этом получается бледно-зеленая окраска, которая вследствие летучести рения быстро исчезает. Спектр характеризуется многочисленными, но не яркими линиями в зеленой области спектра λ λ = 489, 451, 426 нм. Составы на основе солей рения не известны. Молекулярными носителями цветности, окрашивающими пламя в зеленый цвет, являются соединения меди – монохлорид меди, и, наиболее широко применяемые в пиротехнике соединения бария.

В качестве излучателей в пламени могут присутствовать оксид и гидроксид бария в твердом и газообразном виде его моногидроксид. На рис. 25 приведены спектры этих соединений. Анализ спектров показал, что оксид бария в твердом и газообразном виде излучает в широком диапазоне спектра.

Оксид бария в твердом состоянии имеет максимум в красной области спектра, поэтому он будет мешать образованию зеленого цвета. То же самое можно отнести к оксиду бария, находящемуся в газообразном виде, и гидроксиду бария $Ba(OH)_2$.

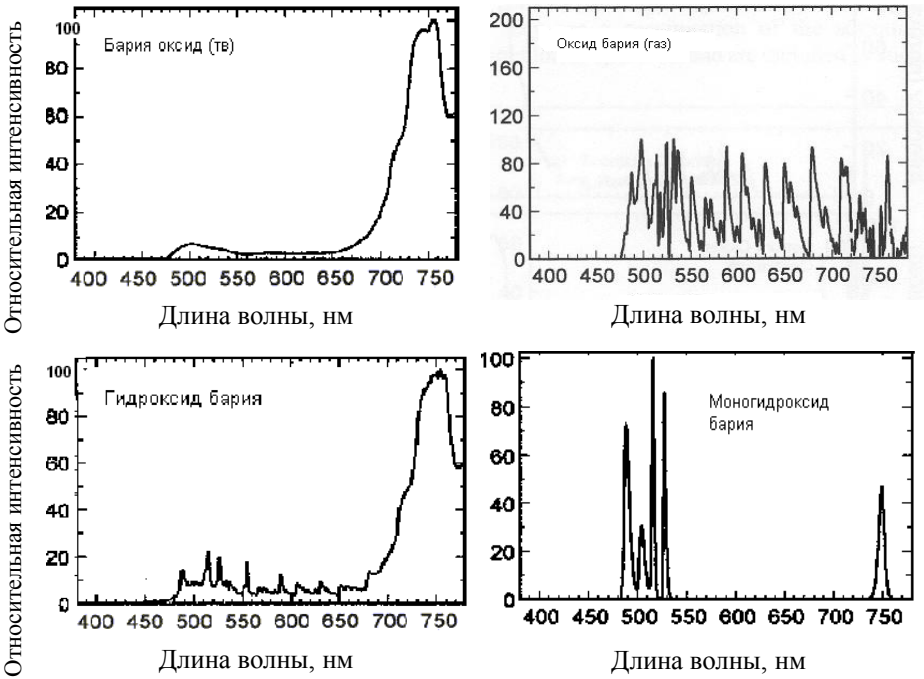


Рис. 25. Спектры излучателей бариевого пламени

Интерес для пиротехников представляет моногидроксид бария BaOH, который имеет среднеинтенсивную полосу в красной области λ = 745 нм, относительно яркие спектральные полосы в зеленой области спектра λ λ = 488 – 524 нм и, несомненно, принимает участие в образовании зеленого пламени. Это подтверждают исследования проведенные на кафедре ХТГС КНИТУ, в ходе которых была показана возможность создания состава зеленого огня без хлорсодержащего компонента путем введения в состав органических соединений, являющихся поставщиками в пламя группы OH.

Наибольший практический интерес представляют хлориды бария: хлорид и монохлорид. Их спектры представлены на

рис. 26. Так как хлориды более летучи, чем оксиды, то, пламя получается более насыщенным, чем для оксидов. Если хлорид бария имеет полосы в желто - оранжевой и красной частях спектра, то монохлорид только в зеленой.

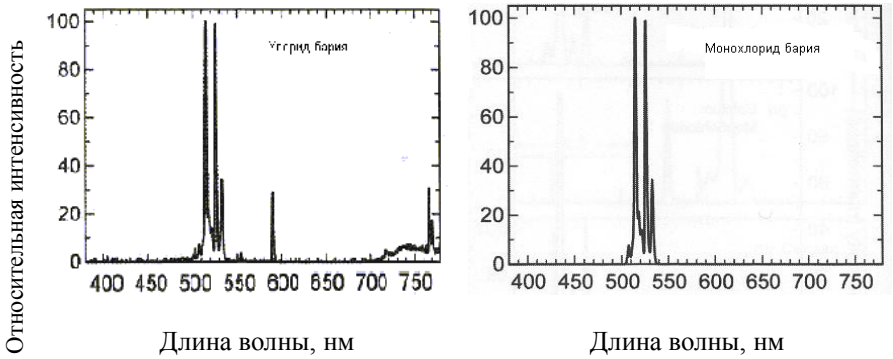


Рис. 26. Спектры хлорида и монохлорида бария

Монохлорид бария представляет наибольший практический интерес. Его можно получить только в пламени. Он имеет три системы полос, среди которых зеленая λ = 507-532 нм оттенена в красную, а остальные в фиолетовую. Эта система полос наиболее яркая, а самыми яркими из них являются полосы с λ = 514, 524 нм. Кроме того, имеется менее интенсивные полосы с λ = 532, 517, 521, 507 нм. Особенностью монохлорида бария является то, что для него особенно ярко выражена способность замены в пламени хлора на кислород, при этом начинает излучать не монохлорид, а оксид бария BaO. Поэтому при разработке пиротехнических составов зеленого огня необходимо обращать внимание на среду пламени, так как образование монохлорида бария возможно только в восстановительной среде.

Таким образом, основными излучателями зеленого пиротехнического пламени являются монохлорид и моногидрат ба-

рия. При проведении термодинамических расчетов штатных пиротехнических составов авторы пособия обратили внимание на наличие в продуктах сгорания составов сложного соединения BaOHCl. Концентрация этого соединения достаточно велика. Установлена возможность протекания реакций диссоциации этого соединения, которая может протекать по одному из двух путей:

$$1.\ BaOHCl \rightarrow BaOH + Cl \qquad (72)$$

$$2.\ BaOHCl \rightarrow BaCl + OH \qquad (73)$$

Однако принимает ли это соединение в процессе излучения пока не известно.

4.1.7 Красное пламя

Красное пламя можно получить в результате излучения атомов лития, стронция, кальция, радия, европия, самария, гадолиния и молекул, содержащих стронций.

Соединения лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет. Наиболее яркими линиями лития являются красные с длинами волн λ = 610 и 671 нм. Поэтому литий может служить для получения составов красного пламени. Линия с λ = 671 нм является резонансной, требующей для своего возбуждения 1,8 V_e. Для другой линии λ = 610 нм потенциал возбуждения требуется значительно больше – 3,3 V_e. Литиевое пламя очень ярко в слабо восстановительном пламени и очень сильно уменьшается в окислительном. Яркость пламени не зависит от природы взятой соли, а зависит от содержания в ней лития. При этом линия с λ = 610 нм более интенсивна во внутренней, более горячей зоне пламени, чем λ = 671 нм. На свечение литиевых пламен негативное влияние оказывают галогены, а также примеси натрия, который полностью глушит излучение лития. Поэтому для получения насыщенного литиевого пламени необходима

весьма качественная очистка соединений лития от следов натрия.

Несмотря на исключительно интенсивную окраску, литий, вследствие дороговизны не нашел применения в пиротехнике. К тому же, литиевые соли, могущие служить как цветопламенные окислители, сильно гигроскопичны.

Соединения радия и редкоземельных элементов (гадолиний, самарий, европий) являются экзотическими для пиротехники и при разработке составов не применяются. Атомарное излучение радия является весьма сильным и способно заглушить излучение бария. Гадолиний, самарий и европий окрашивают пламя в красно-розовый цвет.

Кальций при определенных условиях может окрашивать пламя в красный цвет, однако эти условия в пиротехническом пламени не достижимы. Пламя металлического кальция имеет розовый оттенок вследствие излучения CaO, а другие соединения кальция используются при получении оранжевого пламени.

Кроме получения красного цвета в процессе теплового излучения в образовании эффекта принимает участие хемилюминесценция циана CN. Авторами проводятся исследования по изучению излучения циана CN и показано, что по данным термодинамических расчетов циан в больших количествах образуется в пламени большинства штатных пиротехнических составов и имеет характерные очень яркие полосы в красной области спектра $\lambda =$ 610-680 нм (рис. 27).

Традиционно интенсивный красный цвет пиротехнических пламен получают, используя излучение соединений стронция. Рассмотрим основные излучатели стронциевого пламени.

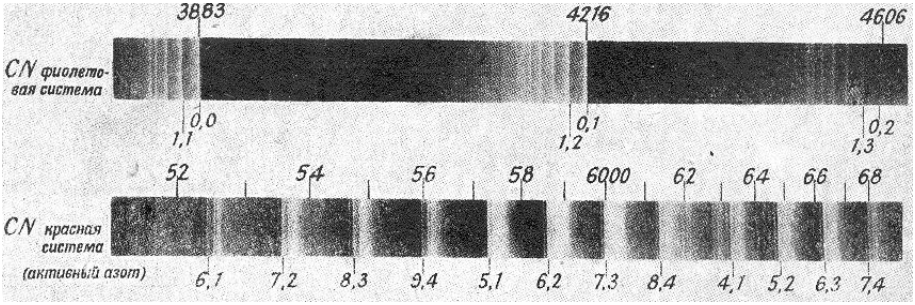


Рис. 27. Спектральные полосы циана

В результате спектральных исследований установлено, что в качестве излучателей в пиротехническом пламени являются стронций, оксид, гидроксид и моногидрат, а также хлорид и монохлорид стронция. На рис. 28 приведены спектрограммы этих соединений, а также спектр наиболее часто применяемого соединения стронция в пиротехнике – нитрата стронция.

Из графиков видно, что атомарный стронций интенсивно излучает в синей области спектра, а все другие соединения стронция в области близкой к красной.

Полосы SrO оттенены в красную часть. Оксид стронция имеет ряд полос с λ = 686, 683, 674, 646, 627, 619, 610, 606, 603 нм. Наиболее яркая и наиболее устойчивая полоса λ = 606 нм, поэтому оксид стронция дает оранжевое пламя.

Из кислородсодержащих соединений стронция большой интерес представляет моногидроксид стронция SrOH. Он имеет полосу средней яркости в красно-оранжевой области спектра λ = 606 нм и яркую мощную серию полос λ = 671 – 682 нм, поэтому его можно считать одним из основных излучателей красного стронциевого пламени.

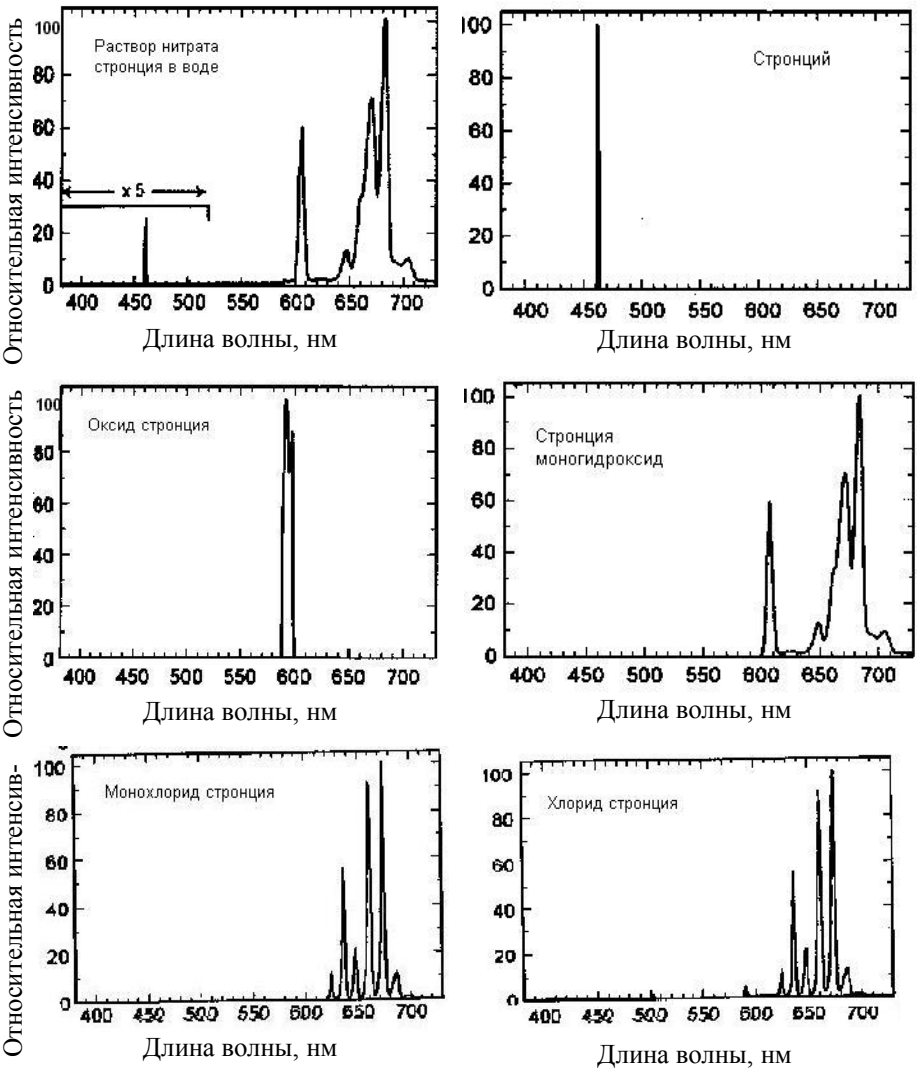


Рис. 28. Спектры соединений стронция

Важнейшими излучателями красного пламени являются хлориды стронция. Попытки разработать пиротехнические составы на основе хлоида стронция $SrCl_2$ не привели к созданию насыщенного пламени, вследствие его относительно малой летучести. Одним из основных излучателей является легколетучий монохлорид стронция SrCl, который можно получить только в пламени. Монохлорид стронция имеет интенсивную серию полос λ = 624 – 700 нм с оттенением в фиолетовую область. Это говорит об устойчивости молекулы SrCl, однако она имеет очень узкий температурный интервал – выше 1000^0C и до 1200^0C.

Таким образом, важнейшими излучателями красного стронциевого пламени являются моногидроксид и монохлорид стронция. Монохлорид стронция получают путем введения в состав нитрата, оксалата или карбоната стронция в совокупности с хлорирующей добавкой.

По своей природе стронциевое красное пламя и бариевое зеленое имеют много общего. Однако соединения стронция излучают в оранжево красной области спектра (за исключением атомарного стронция), а соединения бария помимо зеленых серий полос имеют яркие полосы в красной области. Поэтому получить зеленое пламя – весьма трудная задача. При этом и насыщенность зеленого пламени, как правило, не превышает 80%, а красное пламя удалось получить с насыщенностью до 97 %.

4.1.8 Оранжевое пламя

Оранжевое пламя не применяется для сигнализации, но широко используется при разработке фейерверков. Основным излучателем, излучающим в этой области спектра, является кальций и его соединения: оксид, моногидроксид, хлорид, монохлорид. Спектры некоторых из этих соединений приведены на рис. 29.

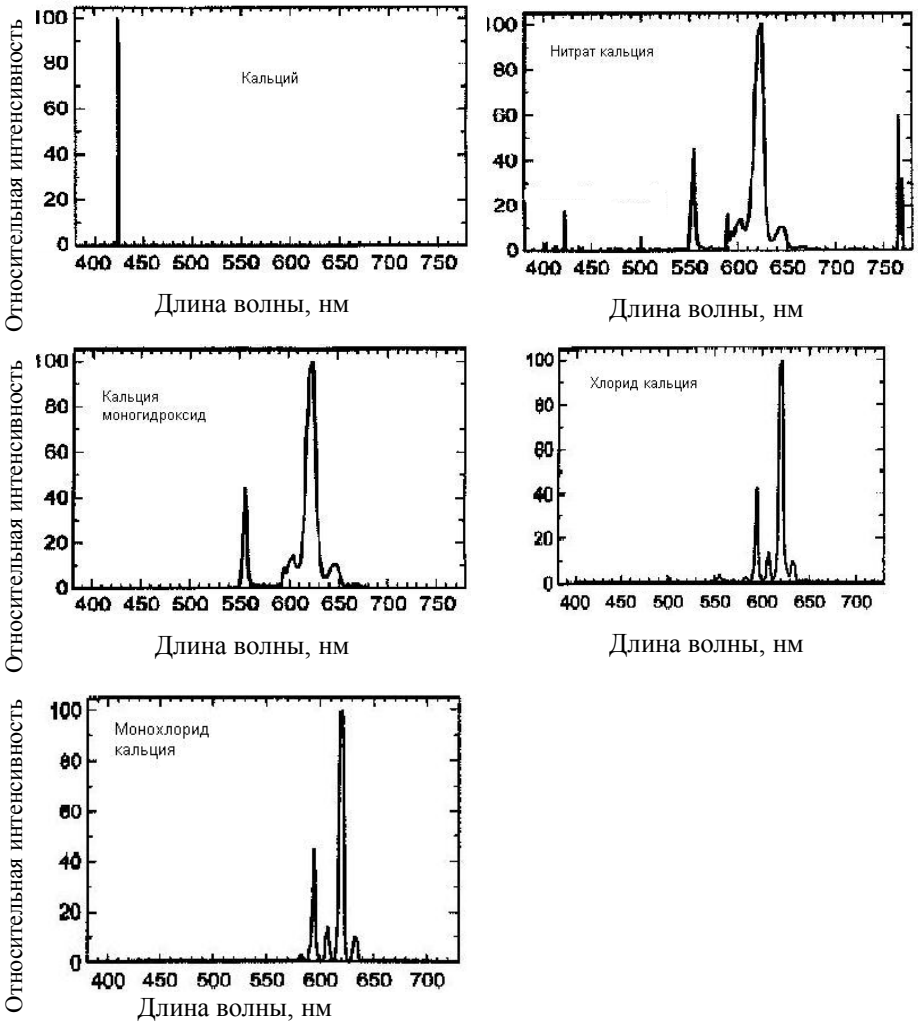


Рис. 29. Спектры соединений кальция

Образование цвета схоже с излучением бариевого и стронциевого пламени. Атомарный кальций имеет яркую полосу в сине-ультрафиолетовой области спектра λ = 423 нм. Оксид

кальция имеет три системы полос – красную и две сине-ультрафиолетовые с оттенением всех полос в красную часть спектра (рис. 30).

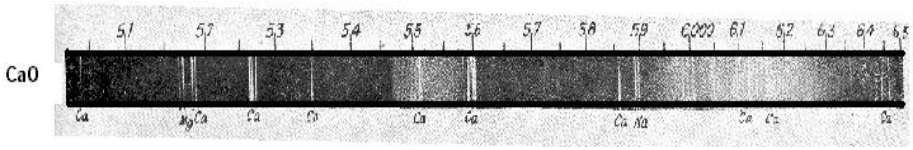


Рис. 30. Спектр оксида кальция

Красная полоса λ = 605 – 655 нм имеет потенциал возбуждения 3,03 – 4,56 V_e. Благодаря этому излучению кальций способен окрашивать пламя в карминово-красный цвет, а мощное излучение CaO в синей области λ = 408, 420, 434 нм дало возможность разработать пиротехнические искристо-форсовые составы с применением соединений кальция, образующие шлаковое искрение голубого цвета.

Гидроксид кальция, как видно из рис. 30, имеет полосу средней яркости в желтой области спектра и серию интенсивных полос в диапазоне λ = 590-650 нм. Такое смешанное излучение в результате дает оранжевый цвет.

Монохлорид кальция, как и все монохлориды, более интенсивен, чем CaO, и имеет две системы полос: красную λ = 604 – 636 нм и оранжевую λ = 581- 607 нм. Красные полосы оттенены в красную область, а оранжевые – в фиолетовую.

Излучение кальция и его соединений весьма интересно в пиротехническом пламени. Так, розовые оттенки (диссоциация $CaCO_3$) вызваны излучением CaO, оранжевые тона – преобладанием и большой интенсивностью оранжевых полос CaCl, и при высоких температурах возможно появление фиолетового окрашивания в результате излучения синей серии полос CaO и атомарного кальция.

4.1.9 Синее и голубое пламя

Получить синий цвет – это самая сложная задача разработчиков пиротехнических составов. Причиной тому неустойчивость излучателей, с одной стороны, и сильное поглощение атмосферой синего излучения – с другой. Чистое синее пламя можно наблюдать достаточно редко, чаще указывают на его оттенки – голубое, фиолетовое, лиловое. Синее пламя редко применяют для сигнализации, но часто используют в фейерверках.

В синий цвет пламя окрашивает большое количество атомов элементов: бор, мышьяк, селен, теллур, индий, цинк.

Цинк окрашивает бесцветное водородное пламя в синий цвет. Спектр имеет континуум, возможно, от накаленных частиц оксида цинка и линии с $\lambda = 433, 439, 426, 424, 359$ нм. Цинк дает во внутренней, наиболее горячей зоне пламени яркую, но не густую, синюю окраску, которая присуща самому цинку. Во внешней зоне пламени окраска зеленая и, видимо, вызывается оксидами цинка ZnO. Были разработаны составы голубого огня с использованием металлического цинка. В.М.Солодовников предлагает искристо-форсовые составы на основе цинкового порошка для получения голубых искр.

Подобно цинку кадмий также окрашивает бесцветное водородное пламя в голубой цвет. Наиболее яркой линией является $\lambda = 480$ нм. Известны рецептуры составов на основе сульфида кадмия, при горении которых образуется белое пламя с синей каймой. Однако кадмий весьма токсичен и его применение в фейерверках ограничено.

Висмут тоже окрашивает пламя в слабый голубой цвет и дает синюю линию при $\lambda = 472$ нм. В пламени металлический висмут окисляется до оксида BiO. Он имеет серию полос в диапазоне $\lambda = 432 – 485$ нм и потенциал ионизации 1,86 V_e. Излучателем в пламени может быть и хлорид висмута, имеющий серию полос $\lambda = 430 – 550$ нм, однако это соединение крайне неустой-

чиво и может существовать только в окислительном пламени. Вообще соединения висмута крайне неустойчивы в пламени. Пиротехнические составы с использованием висмута и его соединений не известны.

Перечисленные элементы либо дороги, либо токсичны, либо их линии и полосы не яркие, поэтому на сегодня получить синее пламя можно, используя излучение соединений меди. Известно, что медь в пламени дает два вида окрасок – синюю и зеленую.

Род окраски медьсодержащего пламени зависит от природы пламени, в котором носителями цветности являются молекулы оксида и монохлорида меди – CuO, CuCl. Установлено, что синяя окраска вызывается наличием CuCl, поэтому для образования синего цвета пламени будут благоприятны процессы, которые способствуют образованию хлора. Процессы, не дающие хлора, будут вызывать появление зеленого пламени. В качестве примера обычно приводят следующую реакцию:

$$2\ KClO_3 + 2S + Cu \rightarrow K_2SO_4 + CuCl_2 + SO_2 \qquad (74)$$

Образующийся хлорид меди диссоциирует

$$2CuCl_2 \leftrightarrow 2CuCl + Cl_2 \qquad (75)$$

В этих составах сера вступает во взаимодействие с хлоратом калия, что приводит к образованию свободного хлора. Замена серы на другое органическое горючее приводит к образованию оксида меди в пламени и зеленому свечению пламени.

Для того, чтобы более точно разобраться в сложных процессах свечения медного пламени, ознакомимся со свойствами основных носителей цветности.

Из спектра оксида меди (рис. 31) видно, что преобладают три типа полос: красная 605 - 710 нм, зеленая 490 - 500 нм, синяя 446 – 460 нм.

В зависимости от температурных условий преобладает та или иная система полос.

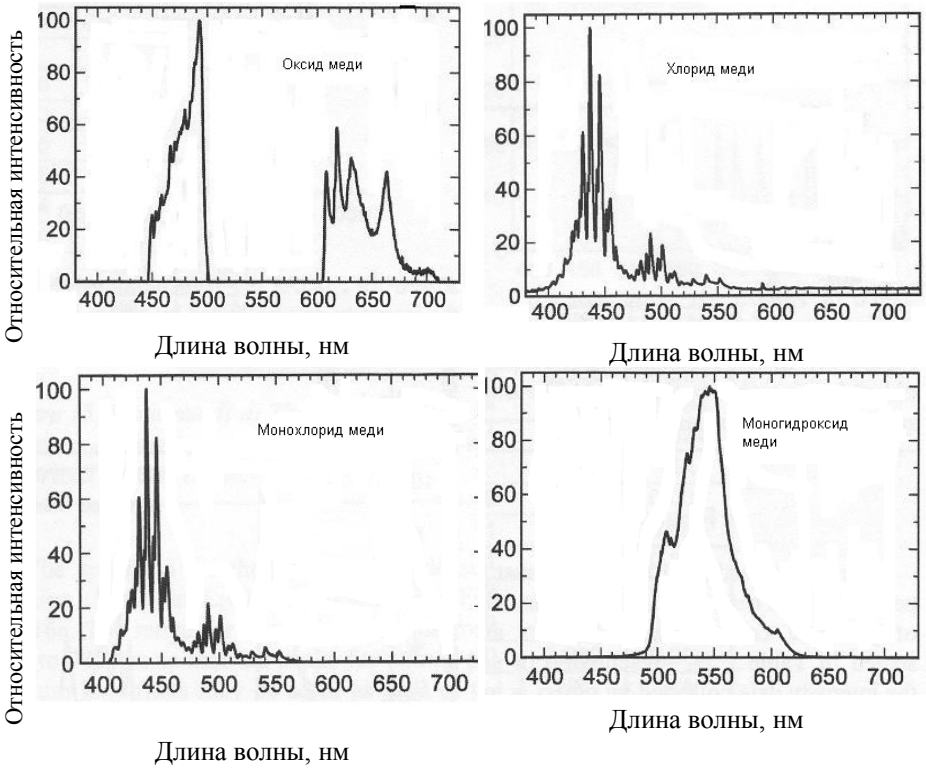


Рис. 31. Спектры соединений меди

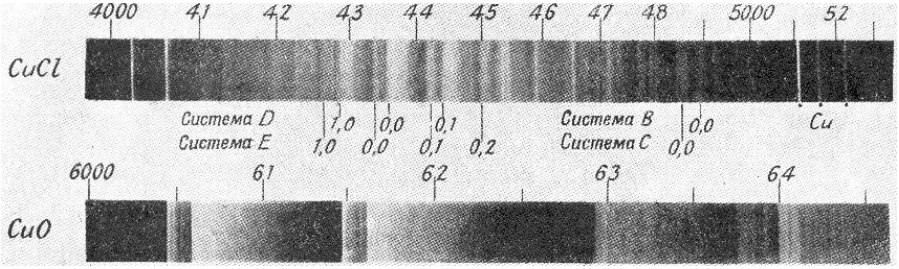


Рис. 32. Спектры соединений меди

При достаточно низких температурах более интенсивно излучают красные полосы оксида меди, и пламя приобретает красноватый оттенок. Н.Ф.Жиров указывает, что пламя в этом случае становится фиолетовым или даже красным. Были разработаны составы с красноватыми краями пламени: нитрат калия – 37-39%, хлорат калия – 26-30%, сера –24-25%, оксид меди – 9-10%.

Основными носителями цветности для синего пламени являются хлорид и монохлорид меди. Хлорид меди - нестойкое соединение, которое и при температуре 300^0C диссоциирует на хлор и монохлорид меди. На рис. 31, 32 представлены спектры этих соединений. Их спектры во многом схожи, однако у хлорида меди имеется небольшой континуум.

Спектр монохлорида меди сложен и состоит из ряда серий полос в зеленой и синей области в интервале от 412 до 552 нм. Синие полосы являются самыми яркими, особенно выделяются 436 и 446 нм. При достаточной концентрации монохлорида меди пламя будет иметь сильный фиолетовый оттенок. Потенциал ионизации монохлорида меди весьма низок и лежит в пределах 2,36 – 3,14 V_e. Появление зеленых и синих полос определяется температурой. При температуре ниже 840^0C проявляются синие полосы, а при температуре около 1000^0C - зеленые. Таким образом, существует узкий температурный интервал для синих по-

лос. Это накладывает определенные трудности при разработке синепламенных пиротехнических составов. Эти составы должны, с одной стороны, обладать низкой температурой горения до 1000^0С, а с другой образовывать при горении достаточно яркое пламя, способное обеспечить качественное наблюдение и преодолеть поглощение атмосферы. Поэтому в настоящее время важной задачей является поиск новых цветообразователей.

Для этих целей были проведены исследования монобромида и моноиодида меди. Их полосы, как и полосы монохлорида, оттенены в красную область спектра. Максимумы полос температуры их появления приведены в табл. 7

Таблица 7

Спектральные характеристики моногалогенидов меди

Моногалогенид меди	Длина волны, нм	Температура появления полос, ^{0}С	
		синей	зеленой
Моноиодид меди	514, 507, 502, 465, 460, 455, 463, 457, 453, 441, 436, 432, 421, 417, 413;	< 840	≈ 900
Монофторид меди	569, 506, 490, 493, 478	-	-
Монобромид меди	495, 487, 481, 440, 434, 429, 426, 421	< 840	≈ 950

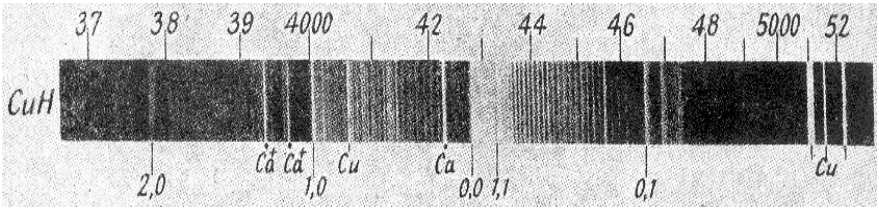
Из этих данных видно, что в ряду моногалогенидов меди наиболее чистое синее свечение следует ожидать у CuBr.

Для зеленого и красного пламен носителями цвета кроме монохлоридов являются моногидраты бария и стронция. Спектр

моногидрата меди (рис. 33) свидетельствует о том, что максимум излучения моногидроксида меди приходится в желто-зеленую часть спектра и это соединение не может являться излучателем в синей области.

Интерес представляют появившиеся в последнее время сообщения об излучении моногидрида меди CuH, максимумы линий которого находятся в фиолетовой области спектра (рис. 33).

Однако до сих пор остаются не выясненными условия возникновения этого соединения в пламени и его интенсивность.



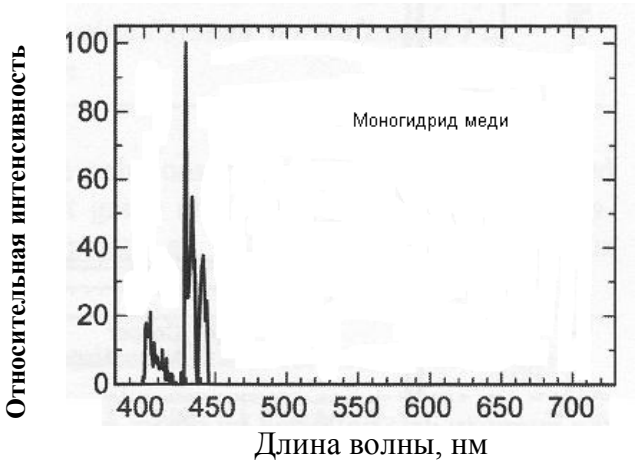


Рис. 33. Спектр моногидрида меди

Таким образом, синее пламя представляется самым сложным. Это объясняется сильной чувствительностью к изменениям температур, оптическими свойствами среды, ограниченностью излучателей в синей области спектра. Кроме того, соединения меди в сочетании с хлоратами и перхлоратами образуют чувствительные к механическим воздействиям смеси и на цвет пламени существенное влияние оказывают примеси. Достаточно 1/500 доли натрия от массы состава, чтобы превратить синее пламя в грязно-желтое.

4.1.10 Фиолетовое, лиловое и пурпуровое пламя

Атомарно-излучающими элементами, придающими фиолетовый цвет пламени, являются калий, рубидий и цезий.

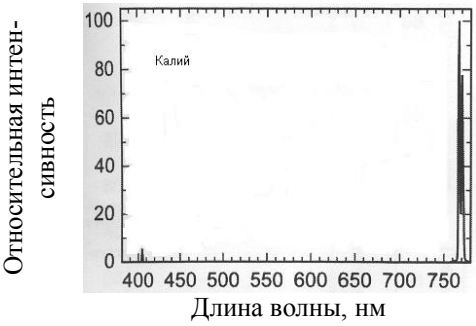


Рис. 34. Спектр калия

Атомы калия придают слабую фиолетово-лиловую окраску пламени. Эти линии очень слабые (рис. 34) и образуют дуплет λ = 404 –405 нм. Его потенциал возбуждения 3,0 V_e. Резонансными линиями калия с очень низким потенциалом возбуждения (1,6 V_e) является дуплет, интенсивность которого в 1700 раз выше, чем коротковолнового дуплета, но который находится в красной крайней области видимости человеческого глаза с λ = 766 и 770 нм. Калийное пламя малоинтересно и самостоятельного значения не имеет. Окраска, производимая калием, легко затемняется небольшими количествами других элементов, особенно натрия.

Поэтому соли калия в совокупности с солями натрия применяются для разработки желтопламенных составов. С другой стороны, в некоторых случаях низкие потенциалы возбуждения линий калия и самый низкий потенциал ионизации среди всех практически применяемых элементов могут оказывать неблагоприятное влияние на свечение других носителей цветности. Весьма сходное с калием излучение рубидия и цезия. Оба они окрашивают пламя в слабый фиолетовый цвет, у цезия более близкий к голубому, а у рубидия - к красно-фиолетовому. Наиболее яркие линии и их потенциал возбуждения приведены в табл. 8.

Таблица 8

Спектральные характеристики рубидия и цезия

Элемент	Длина волны, нм	Потенциал возбуждения, V_e
Рубидий	795	1,5
	780	1,5
	422	2,9
	420	2,9
Цезий	697	-
	672	-
	459	2,7
	455	2,7

Соединения цезия и рубидия дороги и не нашли широкого применения в составах цветных огней, однако в последнее время интерес к ним возрастает.

Излучателей, которые окрашивали бы пламя в фиолетовый цвет, нет, поэтому оттенки фиолетового цвета получают путем одновременного введения в пиротехнический состав соединений стронция и меди.

4.1.11 Цветовые характеристики пламен

Атомы и молекулы большинства элементов окрашивают пламя в различные цвета, однако в пиротехнике практическое применение нашли лишь те, которые являются недефицитными, недорогими, и способны выдержать высокую температуру и агрессивную среду пиротехнического пламени. Основными излучателями являются атомы натрия, а также монохлориды и моногидраты стронция, бария и меди. В табл. 9 приведены спектральные характеристики основных излучателей пиротехнического пламени – длина волны линий и полос, а также их интенсивность, приведенная в относительных единицах.

Таблица 9

Наиболее интенсивные полосы основных излучателей цветного пиротехнического пламени

Длина волны, нм	Относительная интенсивность	Длина волны, нм	Относительная интенсивность
SrCl		**BaOH**	
624	11	488	72
636	55	502	30
648	21	513	100
661	90	524	86
674	100	745	47
687	11	**CuOH**	
700	1	505	46
SrOH		512	44
606	59	524	75
620	2	533	84
626	2	546	100
649	13	605	10
659	33	**CuCl**	

Окончание таблицы 9

671	70	412	6
682	100	415	12
707	9	419	12
722	1	421	22
CaOH		426	27
555	45	428	35
572	1	431	61
594	7	435	41
600	11	436	100
604	14	443	46
625	100	446	82
645	10	449	31
665	1	452	35
CaCl		460	16
581	3	465	9
593	45	469	7
605	11	476	5
608	14	479	7
619	99	482	11
621	100	485	13
633	9	489	21
635	8	496	12
	BaCl	498	17
507	8	509	6
514	100	512	6
517	21	515	3
521	14	526	4
524	99	538	5
532	34	552	4

На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны цветовые координаты основных излучателей пиротехнических пламен (табл. 10) и результаты нанесены на цветовой треугольник цветовой системы XYZ (рис. 35). Из графика видно, что основные излучатели – монохлориды и моногидраты стронция и кальция - являются спектральными и значения их цветовых координат находятся на линии спектральных цветов. Основные излучатели зеленого огня – моногираты и монохлориды бария – имеют насыщенность ниже, чем излучатели красного огня. Поэтому при разработке пиротехнических составов необходимо стремиться к тому, чтобы в пламени было как можно больше именно монохлорида бария. Для синего огня моногидрид меди излучает в области, близкой к ультрафиолетовой, а монохлорид меди обладает пониженной насыщенностью. Среди атомарных излучателей представляет интерес для разработчиков пиротехнических пламен только натрий.

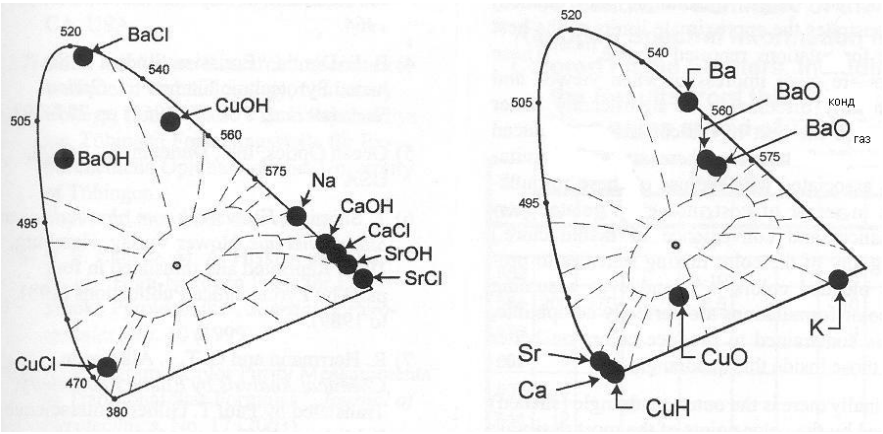
Таблица 10

Цветовые координаты основных цветообразователей пиротехнического пламени

Излучатель	Цветовые координаты МКО 1931		
	X	Y	Z
K (без крайних полос – 404 и 767 мкм)	0.676	0.238	0.087
K (без полосы 404 мкм)	0.173	0.005	0.822
K (без полосы 767 мкм)	0.735	0.265	0.000
Na	0.576	0.423	0.001
Ba	0.344	0.653	0.003
BaO (конденсированный)	0.380	0.520	0.101

Окончание таблицы 10

BaO (газ)	0.406	0.507	0.087
BaOH	0.066	0.606	0.328
BaCl	0.094	0.811	0.094
Ca	0.171	0.006	0.824
CaOH	0.630	0.369	0.001
CaCl	0.661	0.338	0.000
Sr	0.141	0.033	0.826
SrO	0.593	0.406	0.001
SrOH	0.679	0.321	0.000
SrCl	0.720	0.280	0.000
CuH	0.167	0.009	0.824
CuO	0.315	0.187	0.499
CuOH	0.290	0.666	0.044
CuCl	0.156	0.073	0.771



а) б)

Рис. 35. Основные и вспомогательные излучатели пиротехнического пламени: а) - основные излучатели цветного пламени; б) – дополнительные излучатели

На основе анализа полученных результатов спектральных исследований различных пиротехнических цветопламенных составов построена модель (рис. 36), при помощи которой можно прогнозировать цветовые характеристики пламен. Модель представляет собой цветовой график в системе XYZ, в который вписаны три четырехугольника. Вершинами первого самого большого заштрихованного четырехугольника являются цветовые координаты натрия и монохлоридов бария, стронция, меди.

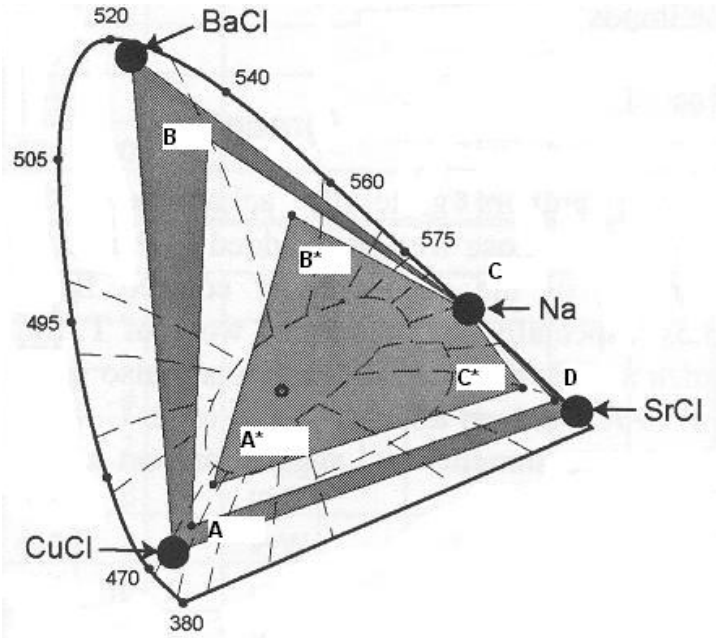


Рис. 36. Цветовой график пиротехнического пламени

Соединяя эти точки, можно получить область излучения, которое достигается путем введения в бесцветное пламя (на-

пример, водородное) соединений, которые при диссоциации образуют монохлориды.

Как видно, эта область занимает относительно узкую часть цветового графика и разработать состав с монохроматическим излучением пламени в этой области очень сложно и практически не возможно.

Средний, выделенный белым цветом четырехугольник имеет координаты A(0,210; 0,655), B(0,153; 0,112), C – цветовые координаты излучения атомов натрия; D(0,690; 0,340). Он относится к области реальных пиротехнических пламен. Излучение большинства пламен фейерверочных составов и составов сигнальных огней находится именно в этой области.

Третья область – внутренний заштрихованный четырехугольник. Он имеет следующие координаты: A*(0,190; 0,190), B*(0,330; 0,620), C - цветовые координаты излучения атомов натрия; D*(0,640; 0,30). Его стороны представляют собой границу насыщенных цветов. За этими границами цвет выглядит бледным, размытым, а пламя не обладает красочностью и зрелищностью.

Эту модель очень удобно использовать при разработке новых пиротехнических составов цветных огней.

4.2 Селективные излучатели цветного пламени

Спектр излучения пламени определяет его свойства как источника излучения в заданной области электромагнитных волн. Процесс горения сопровождается образованием промежуточных и конечных продуктов горения в различных агрегатных состояниях. Вероятность возбуждения в пламени атомов и молекул зависит от энергии возбуждения спектра данного вида и температурных условий в пламени. В спектре пиротехнического пламени могут наблюдаться линейчатые спектры атомов и полосатые спектры молекул. Температурные условия в пламени

определяются граничными значениями температуры диссоциации и температуры возбуждения молекул данного спектра:

$$T_{возб.} \leq T_{пламени} \leq T_{дис.} \qquad (76)$$

Наблюдаемая окраска пламени может быть обусловлена атомарным или молекулярным излучением присутствующих в пламени газообразных продуктов горения. Вещества, окрашивающие пламя, должны давать яркие спектральные линии или полосы в определенном диапазоне спектра.

Из возможных атомарных излучателей в пиротехнических пламенах применяется атомарное излучение натрия. Газообразный натрий дает в пламени желтый D-дуплет резонансной линии с λ=589 нм. Атомарная природа излучения натриевого пламени позволяет повышать температуру пламени для повышения интенсивности излучения желтого пламени.

Составы красного и зеленого огня разрабатываются на принципе молекулярного излучения. Среди целевых продуктов горения таких составов выделяются монохлориды металлов. Образующиеся в процессе горения хлориды металлов в пламени диссоциируют на монохлориды и свободный хлор.

Монохлорид стронция SrCl имеет интенсивную серию полос в красной области спектра, это соединение образуется только в пламени и характеризуется определенным температурным интервалом наличия в возбужденном состоянии. Поэтому в литературе отдается предпочтение этому соединению как основному целевому продукту в пламени красного огня.

Но в красной области спектра расположены интенсивные полосы излучения трехатомной молекулы SrOH (рис. 37).

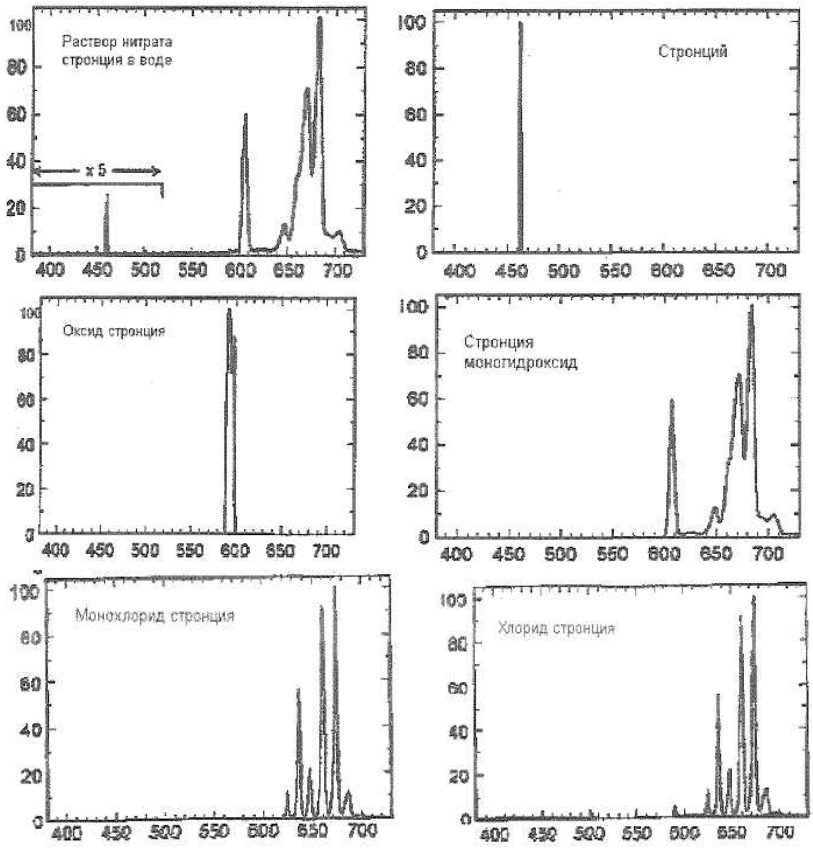


Рис. 37. Спектры соединений стронция

Молекулы SrCl и SrOH характеризуются очень близкими значениями потенциала возбуждения (~4,2 эВ). Если сравнивать эти продукты по энергии разрыва связей (по энергии диссоциации), то по имеющимся литературным данным эти энергии близки (табл. 11).

Таблица 11

Энергия диссоциации SrCl и SrOH

Реакция диссоциации	Энергия диссоциации, кДж/моль
$SrCl \rightarrow Sr+Cl$	399,61
$SrOH \rightarrow Sr+OH$	386,20
$SrOH \rightarrow SrO+H$	376,20

Таким образом, вероятность наличия этих целевых продуктов в пламени одинакова при определенных температурных условиях. Поэтому вклад SrCl и SrOH в общее излучение пламени будет зависеть от концентрации этих молекул в излучающей зоне пламени.

Если же они присутствуют в равных долях, то по оптическому показателю поглощения молекула SrCl и соответственно по величине излучаемой в полосе энергии излучения, она значительно уступает молекуле SrOH.

Наличие в пламени составов красного огня селективного излучения молекулы SrOH было подтверждено спектральными исследованиями этих пламен. Интенсивные полосы излучения молекулы SrOH присутствуют и в спектрах высокотемпературных пиропороховых пламен. Селективное излучение газообразной молекулы SrOH может обеспечивать окраску пламени при высоких температурах горения.

Было интересно рассмотреть вероятность излучения молекулы SrOH при еще более высокой температуре пламени, которая намного превышает температуру диссоциации этой молекулы.

В качестве высокотемпературной среды выбрано пламя состава цветного огня на основе баллиститного пороха с температурой горения 3000 К. На рис. 38 показан спектр пламени состава на баллиститной основе. В спектре присутствуют интен-

сивные полосы излучения SrOH, которые обеспечивают красную окраску пламени.

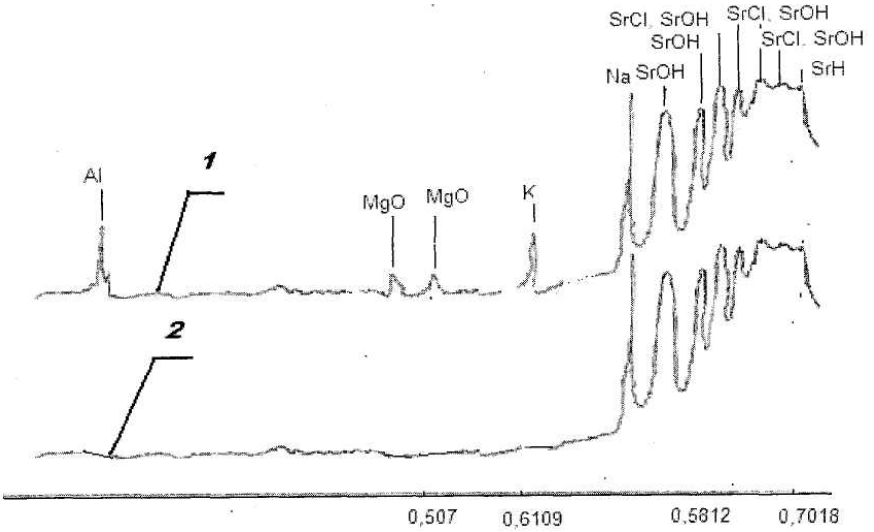


Рис. 38. Спектральные исследования пламен:
1 – состав на основе ПВХ; 2 – состав на баллиститной основе

Таким образом, можно заключить, что данный селективный излучатель работает и в условиях высокотемпературного пламени, обеспечивая требуемый цвет пламени. Подтверждением этого являются результаты исследований, проведенных авторами работы. В пламенах, образованных при сгорании полибутадиена с концевыми гидроксильными группами, наполненного кристаллогидратами хлорида стронция $SrC1_2 \cdot 6H_2O$, не обнаружено присутствие монохлорида стронция. Спектр пламени приведен на рис. 39, на котором видно, что интенсивность полосы SrOH достаточно высока.

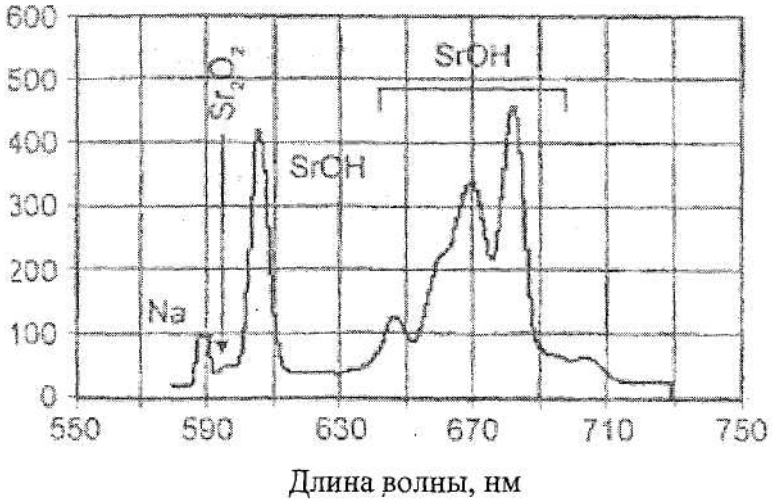


Рис. 39. Распределение энергии по спектру для состава полибутадиен-кристаллогидрат хлорида стронция

На принципе молекулярного излучения разрабатываются и составы зеленого огня. Основными излучателями в пламени зеленого огня являются монохлорид (BaCl) и моногидрат бария (BaOH). Спектры излучения этих целевых продуктов приведены на рис. 40-41.

Моногидроксид бария имеет яркие полосы излучения в зеленой области спектра. Оксид бария излучает в широком диапазоне спектра, включая красную область, что приводит к ухудшению зеленой окраски пламени. Образование монохлорида бария происходит в восстановительной среде, что нужно учитывать при разработке составов.

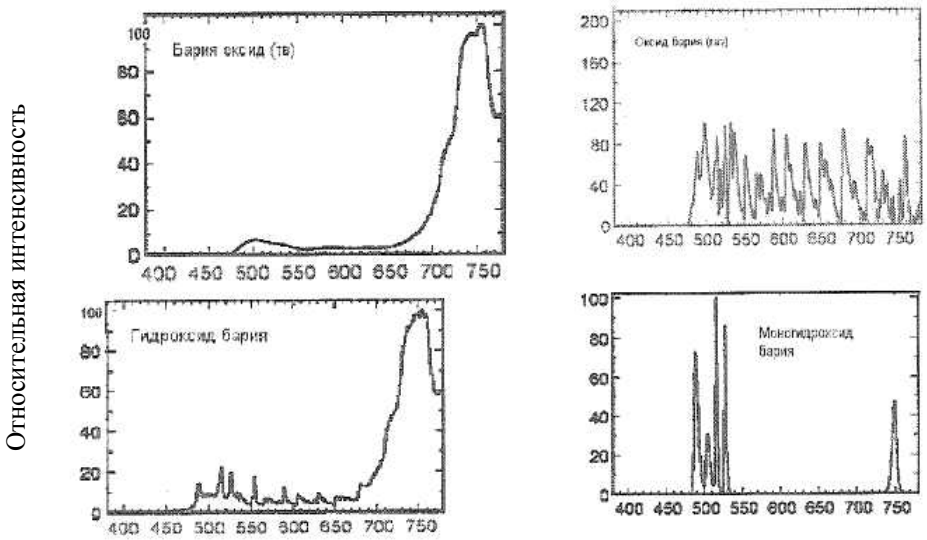


Рис. 40. Спектры излучателей бариевого пламени

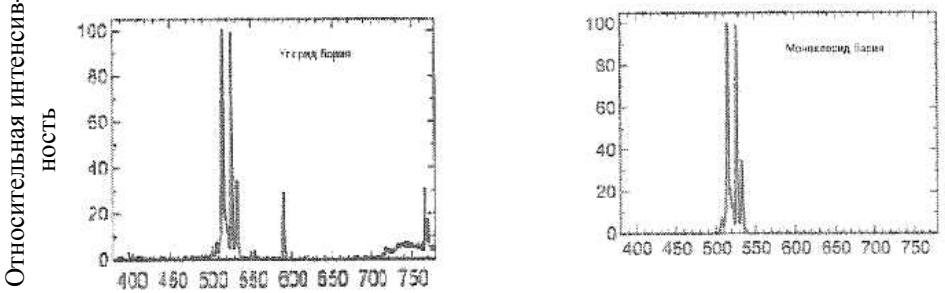


Рис. 41. Спектры хлорида и монохлорида бария

В качестве окислителя в составах цветных огней используются соли, при разложении которых образуются требуемые целевые продукты горения, окрашивающие пламя в определенный цвет. В случае применения нитратов и карбонатов для образования в пламени монохлорида вводятся хлорсодержащие добавки (поливинилхлорид, гексахлорбензол, перхлорат аммония и др.)

В последние годы разработаны составы цветных огней на основе нитратов целлюлозы и утилизируемых порохов. Было установлено, что в среде продуктов сгорания пороха усиливается селективное излучение целевых продуктов сгорания и возрастает насыщенность пламени цветом. Пиропороховое пламя обогащено активным азотом, что влияет на форму полос излучения целевых продуктов горения. В условиях окислительной среды пиропорохового пламени происходит уширение молекулярных полос излучения селективных излучателей, приводящее к возрастанию доли вклада этих излучателей в заданном диапазоне спектра.

4.3 Принцип разработки цветопламенных составов

К пиротехническим составам предъявляется ряд общих требований. Состав должен:

– обеспечивать максимальный специальный эффект;

– легко воспламеняться от воспламенительного состава;

– сгорать с определенной скоростью;

– обладать химической и физической стойкостью при длительном хранении;

– иметь возможно меньшую чувствительность к механическим воздействиям и минимальные взрывчатые характеристики;

– не содержать дефицитных и токсичных, не имеющих широкой отечественной сырьевой базы компонентов.

Кроме общих требований к ПС в зависимости от их назначения и условий применения предъявляется ряд специальных требований. К составам сигнальных огней предъявляются специальные требования, которые обеспечивают видимость и различимость цветного пламени. Эти требования контролируются по силе света и цветности пламени.

Цветность пламени определяется доминирующей длиной волны λ и чистотой цвета пламени Р. Чистота цвета пламени показывает отношение интенсивности излучения пламени в заданном диапазоне спектра к интенсивности всего видимого излучения:

$$P = \frac{J_{\lambda_1} \div J_{\lambda_2}}{J_{\text{вид.}}} \cdot 100\%. \qquad (77)$$

Видимая область спектра охватывает диапазон 400÷760 нм. Для обеспечения видимости и различимости сигнала сила света должна быть не менее нескольких тысяч кандел, а чистота цвета пламени не менее 70-75%.

Принципы разработки цветопламенных составов заключаются в следующем:

– состав при горении должен обеспечивать образование требуемых целевых продуктов горения (селективных излучателей в заданном диапазоне спектра);

– количество выделяющейся при горении состава энергии должно быть достаточно для возбуждения целевых продуктов горения;

– температура молекулярно излучающего пламени не должна превышать температуру диссоциации молекул излучателей.

Наиболее распространен вариант построения цветопламенных составов, в котором основные излучатели образуются в

процессе горения состава. В этом случае оба элемента молекулярных излучателей могут находиться в одном компоненте (например, в перхлорате стронция) или в разных компонентах (например, стронций в нитрате стронция, хлор – в поливинилхлориде).

Несмотря на значительное количество составов цветных огней число компонентов, используемых для их изготовления, незначительно. Основными окислителями отечественных сигнальных составов являются нитраты стронция, бария, натрия, горючими – порошки магния или сплава АМ, хлорсодержащими веществами – поливинилхлорид, гексахлорбензол, перхлорат аммония, хлорид аммония.

В составах красного и зеленого огней нитраты стронция и бария выполняют одновременно роль окислителя и цветопламенной добавки. В качестве технологических добавок в составы цветных огней вводят фенолформальдегидные смолы (СФ-0112А, СФ-0340, СФ-0342), канифоль и ее эфиры, графит, олифу и индустриальное масло. Для обеспечения возможности грануляции составов в них вводят фенолформальдегид смолы совместно с этиловым спиртом или спиртоацетоновой смесью. В табл.12 приведены рецептуры штатных сигнальных составов.

Разработан новый класс пиротехнических составов цветного огня на нитрате целлюлозы. Нитрат целлюлозы в этих составах выполняет роль термической основы и технологической добавки. Составы на основе нитратов целлюлозы и утилизируемых порохов отличаются высокой насыщенностью пламени цветом, незначительным количеством дыма и шлаков, хорошей воспламеняемостью.

Таблица 12

Основные характеристики и применение отечественных составов цветных огней

№ п/п	Рецептура составов		Значения основных характеристик				Примечание
	Наименование компонентов	Содержание, %	U, мм/с	I/S, кд/см^2 (I·t/m, кд·с/г)	λ, нм	P, %	
1.	Нитрат стронция Сплав ПАм ПВХ Канифоль Масло индустриальное «12»	71±3 10±1 16±1 1±0,5 2±0,5	0,6	83	603	88	Шашка сигнальная огневая
2.	Нитрат стронция Магний марки МПФ-2 ПВХ-С63М Резинат кальция Масло индустриальное «12»	62±3 14±1,5 14±1,5 8±0,5 2±0,5	0,9	310	610	96	Одноцветный огневой сигнал красного огня ЗОС-1к, двухцветный огневой сигнал бело-красного ЗОС-2бк и красно-зеленого ЗОС-23кз огней
3.	Нитрат бария Сплав АМ (ПАМ-3) ПВХ-С70 Канифоль сосновая марки А Масло индустриальное «12»	71±3 9±1 16±1 2±0,5 2±0,5	0,6	100	538	70	Шашка сигнальная огневая (ШСО)

Окончание таблицы 12

№ п/п	Рецептура составов		Значения основных характеристик				Примечание
	Наименование компонентов	Содержание, %	U, мм/с	I/S, кд/см^2 (I·t/m, кд·с/г)	λ, нм	P, %	
4.	Нитрат бария Магний марки МПФ-2 Криолит Карбонат стронция Смола СФ-0112А Спирт этиловый (св.100)	54±3 19±1,5 14±1,5 5±1 8±1 4,5±0,5	2,1-2,7	2100 (3800)	584	85	15-мм сигнальный патрон, 195-мм фейерверочное изделие «Огни Победы», 26-мм патрон ночного действия, 26-мм двухзвездный сигнальный патрон и др.
5.	Нитрат бария Сплав АМ (ПАМ-3) Смола СФ-340А Криолит Карбонат стронция Графит (св. 100) Спиртоацетоновая смесь (св.100)	52±3 17±1 9±0,5 15±1 7±1 1±0,2 7±1	1,5	1950 (4500)	608	87	РПСП-40ж

Рецептуры и основные характеристики составов цветных огней на основе нитратов целлюлозы приведены в табл. 13-14.

Таблица 13

Рецептуры и свойства составов цветных огней на баллиститной основе

Наименование компонентов и свойства составов	Содержание компонентов, % и значения характеристик для составов огня								
	красного №1	зеленого	желтого	белого	лилового	голубого	желтого №1	желтого искристо-пламенного	красного №2
Баллиститная основа	73	75	78	78	56	56	97,5	87	92
Металлическое горючее	10	10	16	16	16	16	-	-	-
Цветопламенная добавка	10	10	6	6	14	22	2,5	5	4
Усилитель цвета и пламени	7	7	-	-	14	6	-	-	-
Искрообразователь	-	-	-	-	-	-	-	5	4
Сила света, кд	2000	2500	1500	1800	1350	1920	210	1150	100
Скорость, мм/с	1,5	1,5	1,4	1,6	1,8	1,5	0,8	1,2	0,8
Чистота цвета, %	98	86	96	-	-	-	98	96	96

Таблица 14

Рецептуры и свойства составов цветных огней на основе пироксилина

Наименование компонентов и параметры излучения	Содержание компонентов, % и значения характеристик для составов огня						
	красного	зеленого	белого	желтого	оранжевого	голубого	фиолетового
Пироксилин + дифениламин	42-69	42-60	50-65	41-57	50-61	54-50	35-50
Цветопламенная добавка	15-25	15-25	15-40	28-39	20-35	25-45	45-55
Металлическое горючее	10-20	10-20	10-20	15-20	10-15	5-15	5-10
Усилитель цвета пламени	6-12	6-12	-	-	-	6-10	-
Удельная светосумма, кд·с/г	2940-3010	2940-2990	2460-2580	3650-3710	1410-1600	100-120	680-900
Чистота цвета, %	92-93	72-74	42-45	90-91	92-93	60-62	68-71
λ, нм	610-613	532-535	565-567	584-585	601-606	468-474	498-502

5 СПЕКТРЫ ЦВЕТНЫХ ПЛАМЕН

Пиротехническое пламя, как и пламя вообще, в самом общем виде представляет собой сложную гомогенную или гетерогенную аэровзвесь с большими градиентами температуры на своих границах, возникающую при горении исходных компонентов и излучающую в широком спектральном диапазоне вследствие протекания в ней физико-химических процессов.

В пиротехническом пламени излучают микрочастицы, молекулы, атомы, радикалы, ионы и электроны. В процессах излучения пиротехнического пламени участвуют как конденсированная часть пламени, таки и газы, причем излучение конденсированных излучателей в большей степени является преимущественно тепловым, а газообразных продуктов – тепловым и хемилюминесцентным.

Эффективность излучения пламен пиротехнических составов и свойств продуктов сгорания зависит от степени их нагретости (температуры), а также от процессов, протекающих в газовой фазе. Большое значение имеет излучательная способность продуктов сгорания. Количество излучаемой энергии зависит также от размеров пламени. При увеличении размеров пламени количество излучаемой энергии уменьшается, так как в больших пламенах огромное значение приобретает самопоглощение излучения газами пламени.

Любое пламя характеризуется определенным видом спектра. Спектральный состав излучения пиротехнических пламен представляет сложную структуру и состоит из сплошного и дискретного участков. Конденсированные раскаленные частички, излучая энергию, создают сплошной фон. Наличие в пламенах пиротехнических составов таких частичек увеличивает их излучательную способность, так как накаленные пары и газы (без которых вообще не может быть пламени) сами по себе излучают сравнительно малое количество световой энергии.

Непрерывный спектр излучения может быть также вызван такими процессами, как ионизация, диссоциация или рекомбинация молекул и атомов.

С помощью спектрального метода можно установить природу излучателей и продуктов горения в том виде, в каком они существуют в пламени.

6. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАМЕН СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА СТРОНЦИЯ

Двойная смесь нитрата стронция является основой сигнальных составов. Была взята смесь 82% нитрата стронция и 18% магния. Спектральный составов продуктов горения этой смеси приведен в табл. 15.

Таблица 15

Рецептуры и свойства составов цветных огней на основе пироксилина

Излучатель	Длина волны, в Å, измер.	Длина волны, в Å, отожд.	Потенциалы возбужд., эВ
Интенсивная полоса SrOH	6820M	6820M	-
Серия полос чередующейся интенсивности SrOH	6590M 6400M	6590M 6400M	1,35
Широкая полоса SrOH	6050M	6050M	10
Очень яркий дуплет линий Na	5895 5890	5899,5 5995,9	2,10 2,11
Слабые линии Sr Mg	 4607 4572	 4607,3 4571,1	 2,63 2,63

Спектр пламени двойной смеси на основе нитрата стронция характеризуется наличием полос оксида и моногидрата стронция, некоторые из которых имеют достаточно высокую интенсивность и вполне могут обусловливать фазовую окраску пламени при горении состава. Спектр пламени этой смеси отли-

чается небольшим количеством линий магния и стронция, что свидетельствует о низкой температуре пламени, которая недостаточна для возбуждения линий с более высоким потенциалом возбуждения.

Излучение атомарного стронция приходится на коротковолновую область спектра и поэтому не может быть использовано для получения окрашенного пламени. Пламя, получающееся при излучении оксида стронция, имеет розовую окраску, так как вследствие его малой летучести (выше 2500^0C) создать в пламени значительную концентрацию паров оксида стронция трудно.

Введение в сигнальные составы хлорсодержащих компонентов приводит к резкому улучшению окраски пламени при определенных условиях. В этом случае в пламени ожидается появление монохлорида стронция, который считается основным источником красного цвета пламени сигнальных составов.

По мнению большинства авторов, составы цветных огней выгодно создавать с отрицательным кислородным балансом, так как наличие в пламени восстановительной атмосферы препятствует окислению монохлоридов в оксиды и способствует увеличению чистоты цвета пламени. Избыток свободного хлора в пламени сдвигает равновесие реакции влево и тем самым способствует улучшению цвета пламени. Поэтому представляло интерес выяснить влияние природы и количества хлорсодержащего компонента на состав продуктов сгорания и чистоту цвета пламени. Для исследования были выбраны два типа составов: в первой группе в качестве окислителя и цветопламенной добавки – нитрат стронция, в качестве хлорсодержащего компонента – поливинилхлорид; во второй группе составов в качестве окислителя и хлорсодержащего компонента применялся перхлорат аммония, цветопламенной добавкой служил нитрат стронция.

При введении в двойную смесь нитрат стронция + магний поливинилхлорида наблюдается улучшение цвета пламени.

Существует оптимальное содержание поливинилхлорида, которое обуславливает насыщенный красный цвет пламени при горении состава. Если увеличивать содержание поливинилхлорида более 30%, то наблюдается ухудшение насыщенности пламени красным цветом, при дальнейшем увеличении ПВХ цвет становится грязно-желтым. В пламени появляется все большая доля неокисленного углерода, о чем говорит образование дыма при горении. Раскаленные частички углерода обуславливают усиление сплошного излучения пламени, что приводит к разбавлению цвета, даваемого основными селективными излучателями.

На рис. 42 показан характер изменения скорости горения, температуры пламени и насыщенности пламени цветом при введении в двойную смесь $Sr(NO_3)_2$+Mg поливинилхлорида за счет окислителя. Улучшение цветового тона составов соответствует снижению температур пламени.

Качественный анализ спектра излучения состава с лучшей насыщенностью пламени красным цветом (20% ПВХ) приведен в табл. 16.

Спектр пламени отличается наличием интенсивных линий стронция Sr и большого количества интенсивных полос хлорида стронция SrCl. Имеются линии магния и полосы MgO. В спектре также зафиксированы полосы моногидрата стронция. Представляло интерес сравнить спектральный состав излучения, полученный для смесей на поливинилхлориде со спектральным составом излучения смесей, содержащих хлорид стронция. В табл.17 приведен качественный анализ спектра пламени смеси, содержащей 20% $SrCl_2$.

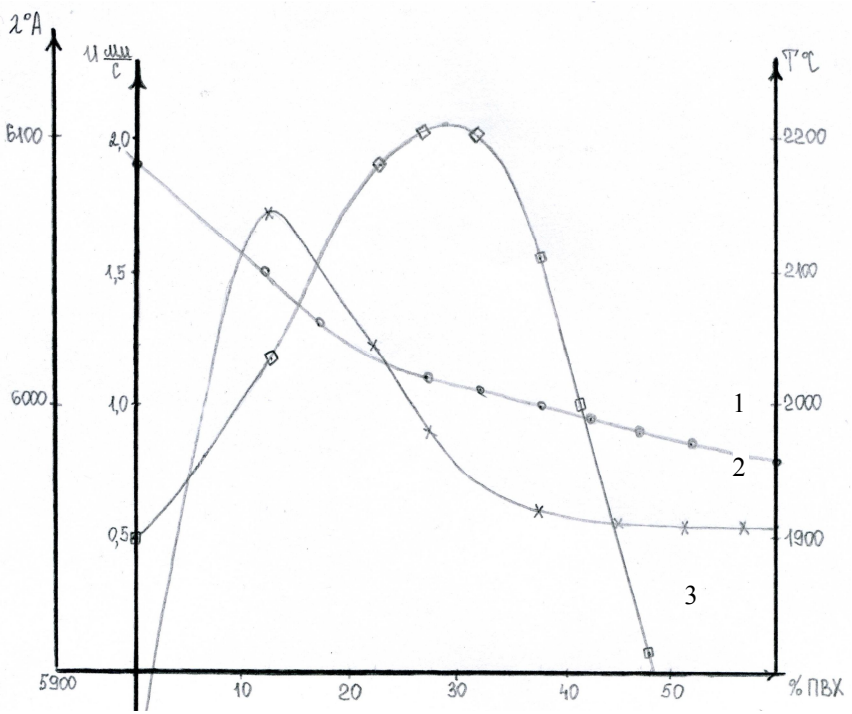


Рис. 42. Влияние содержания ПХВ на основные характеристики сигнального состава на основе $Sr(NO_3)_2$, содержащего 18% МПФ-3:
1 – кривая зависимости скорости горения от % ПХВ;
2 – кривая зависимости температуры от % ПХВ;
3 – кривая зависимости доминирующей длины волны от % ПХВ

По качественному составу спектры пламени не отличаются. В спектре наблюдается большое количество интенсивных полос монохлорида стронция. Но по цвету пламена этих составов отличаются.

У составов, содержащих хлорид стронция, цвет пламени значительно хуже, хотя состав и количество излучателей в красной области спектра почти не изменяются.

Таблица 16

Качественный состав излучателей пламени (20% ПВХ)

Длина волны, Å		Излучатели	Длина волны, Å		Излучатели
вычисл.	отожд.		вычисл.	отожд.	
6820М	6820М	SrOH	6114М	6114М	SrOH
6760Ф 6740Ф	6755Ф 6744Ф	SrCl SrCl	6050М	6050М	SrOH
6680М 6670М	6675М 6672,4М	SrOH	5890 5895	5889,5 5895,9	Na
6620Ф	6619,9Ф	SrCl	5545	5540	Sr
6615Ф	6613,7Ф	SrCl	5185	5183,5	Mg
6594М	6590М	SrOH	5173	5172,7	Mg
6481Ф	6482,9Ф	SrCl	5167	5167,3	Mg
6460М	6460М	SrOH	5007	5007,3	MgO
			4996	4996,7	MgO
6361Ф	6362,4Ф	SrCl	4985	4985,9	MgO
6350Ф	6358,7Ф	SrCl	4970	4969,5	MgO
6240Ф	6239,3Ф	SrCl	4961 4876 4872 4832 4811 4784 4741 4722 4607	4962,2 4876,3 487205 4832,1 4811,9 4784,3 4741,9 4722,3 4607,3	Sr
6225Ф	6224,9Ф	CaCl	4572	4571,1	Mg

Очевидно, имеет значение не только концентрация монохлорида стронция в пламени, но имеет значение механизм его образования (является SrCl или продуктом диссоциации $SrCl_2$, или продуктом соединения ионов, полученных в пламени при разложении солей стронция и хлорирующих добавок).

Таблица 17

Состав продуктов излучения

Длина волны, Å		Излучатели	Длина волны, Å		Излучатели
вычисл.	отожд.		вычисл.	отожд.	
6820М	6820М	SrOH	6114Ф	6109Ф	SrOH
6750Ф 6744Ф	6755,6Ф 6744,7Ф	SrCl	6050Ф	6076Ф	SrOH
6675М 6670М	6675М 6672,5М	SrOH	5895 5890	5889,5 5895,9	Na
6620Ф 6550Ф	6619,9Ф 6613,7Ф	SrCl	5545	5540	Sr
6590М	6590М	SrOH	5185 5170	5183,6 5172,7 5167,3	Mg
6480Ф	6482,9Ф	SrCl	5007- 4970	5007,3 4996,7 4996,5 4985,8	MgO
6460М	6460М	SrOH	4962,2 4876 4872 4811 4784 4741 4722 4607	4962,2 4876,3 4872,5 4811,9 4784,3 4741,9 4722,3 4607,3	Sr
6360Ф 6350Ф	6362,4Ф 6358,7	SrCl	4572	4571,1	Mg
6240Ф	6239,3Ф	SrCl	4226	4226	Ca
6220К	6224К	CaCl	4215	4215,5	Sr

Для сравнения были изучены спектры пламен составов на основе перхлората аммония. В табл. 18 приведен качественный анализ спектра состава с 30% перхлората аммония. Качественный состав излучателей в спектрах составов на основе перхлората аммония не зависит от содержания перхлората аммония.

В пламени этих составов основными излучателями являются SrOH, SrCl и SrO.

Таблица 18

Состав продуктов излучения

Длина волны, Å		Излучатели	Длина волны, Å		Излучатели
вычисл.	отожд.		вычисл.	отожд.	
6820М	6820М	SrOH	6465М	6460,4М	SrOH
6760Ф 6740Ф	6755,6Ф 6744,7Ф	SrCl	6114Ф 6076Ф 6050Ф	6109Ф 6076Ф 6050Ф	SrOH
6680М 6670М	6675М 6672,4М	SrOH	5895 5890	5889,5 5895,9	Na
6620Ф	6619,9Ф	SrCl	5540	5540	Sr
6590М	6590М	SrOH	5185- 5170	5183,6 5172,7 5167,3	Mg
6480Ф	6482Ф	SrCl	5007- 4970	5007,3 4996,7 4996,5 4985,9	MgO
6360Ф	6362,4Ф 6358,7Ф	SrCl	4960- 4610	4962,2 4876,3 4872,5 4811,9 4784,3 4741,9 4722,3 4607,3	Sr
6240Ф	6239,3Ф	SrCl	4215	4215,5	Sr

Цвет пиротехнического пламени обеспечивается оптимальными условиями для излучения целевых продуктов. Каждая полоса излучения имеет предельное значение максимальной интенсивности при данной температуре источника. При значительной концентрации молекул данного сорта в пламени может

начаться процесс поглощения излучения невозбужденными молекулами (явление самопоглощения). Явление самопоглощения наблюдается во всех пламенах. Температурная неоднородность пламени, его объемная протяженность обуславливают присутствие в пламени значительной доли невозбужденных продуктов сгорания, которые будут приводить к самопоглощению селективной полосы излучения. Самообращению подвергнуты чаще всего спектральные линии и полосы с низкими потенциалами возбуждения. Поэтому доля основных селективных излучателей должна соответствовать некоторому оптимальному значению.

Термодинамический расчет позволяет для различных рецептур составов цветного огня привести сравнительный анализ расчетной доли целевых продуктов сгорания в этих составах. Для составов красного огня расчет дает в продуктах сгорания сложное соединение SrOHCl, которое в различных зонах пламени может разлагаться (в зависимости от сопутствующих условий), давая дополнительные селективные излучатели. Количество этого сложного соединения по результатам расчета намного превышает долю основных селективных излучателей SrCl и SrOH в составах красного огня. Спектральные исследования составов красного огня подтверждают вклад в излучение пламени газообразных целевых продуктов SrCl и SrOH.

Вероятность излучения целевых продуктов ограничена их диссоциацией при высокой температуре пламени, превышающей их температуру диссоциации. В качестве такого высокотемпературного пламени можно рассмотреть пламя состава цветного огня на основе баллиститного пороха с температурой горения 3000К. На рис. 43 показаны спектры пламени состава на кислородсодержащем окислителе ($Sr(NO)_2$ + ПВХ) и состава на баллиститной основе. Приведенные спектральные данные убедительно показывают, что в высокотемпературном пламени наблюдаются интенсивные полосы излучения молекулы SrOH.

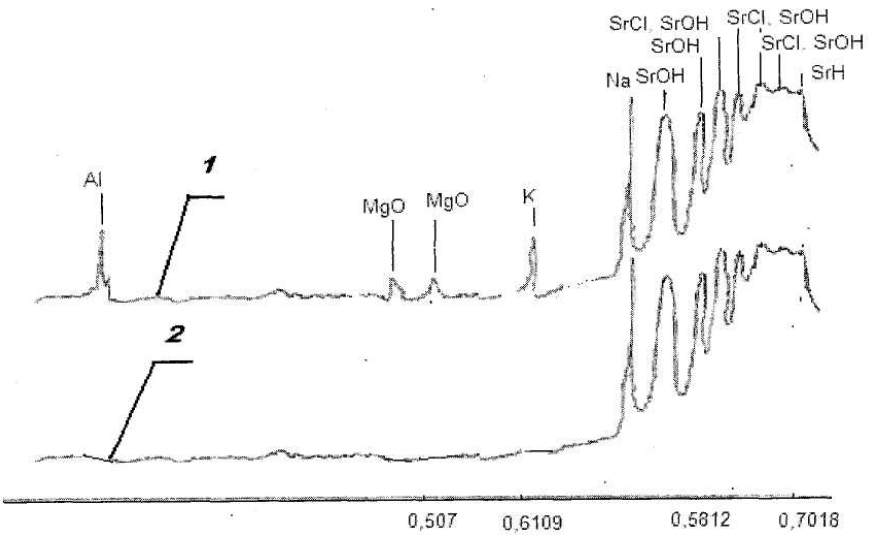


Рис. 43. Спектральные исследования пламен:
1 – состав на кислородсодержащем окислителе ($Sr(NO)_2$ + ПВХ);
2 – состав на баллиститной основе

Одна и та же полоса селективного излучателя может проявляться по-разному в зависимости от состава окружающих в пламени газообразных продуктов. Пиропороховое пламя составов на пороховой основе обогащено азотом и соединениями углерода. В пламени состава красного огня основными селективными излучателями являются молекулы SrCl и SrOH. В пиропороховом пламени наблюдается резкое изменение контуров полос этих селективных излучателей: значительно увеличивается площадь контуров этих полос.

Это наблюдаемое уширение полос может быть связано с наложением интенсивных полос радикала CN в красной области. Наблюдаемые изменения в структурах полос этих селективных излучателей приводит к увеличению доли селективного из-

лучения целевых продуктов сгорания в условиях пиропорохового пламени.

Расчет чистоты цвета цветового тона и производится по полученным кривым распределения относительной интенсивности излучения. Результаты измерения приведены в табл. 19.

Таблица 19

Доминирующая длина волны и чистота цвета ПС

№ состава	Состав, %	Доминирующая длина волны, λ, нм	Чистота цвета, %	Визуальное определение цвета
1.	$Sr(NO_3)_2$ – 82 МПФ-3 – 18	595	90	Бледно-розовый
2.	$Sr(NO_3)_2$ – 70 МПФ-3 – 18 ПВХ – 12	592	92	Бледно-розовый
3.	$Sr(NO_3)_2$ – 50 МПФ-3 – 18 ПВХ – 32	596	94	Ярко-розовый, близкий к красному
4.	$Sr(NO_3)_2$ – 35 МПФ-3 – 18 ПВХ – 47	591	83	Желто-оранжевый
5.	$Sr(NO_3)_2$ – 50 МПФ-3 – 18 ПВХ – 27 Идитол – 5	610	85	Насыщенный красный
6.	$Sr(NO_3)_2$ – 70 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 12	596	85	Белый со слабо-розовым оттенком

Окончание таблицы 19

№ состава	Состав, %	Доминирующая длина волны, λ, нм	Чистота цвета, %	Визуальное определение цвета
7.	$Sr(NO_3)_2$ – 25 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 57	599	87	Насыщенный розовый
8.	$Sr(NO_3)_2$ – 16 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 67	586	87	Розовый
9.	$Sr(NO_3)_2$ – 24 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 53 Идитол – 5	604	92	Цвет темно-розовый, близкий к красному
10.	$Sr(NO_3)_2$ – 20 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 57 Идитол – 5	603	90	Розовый с красным
11.	$SrCl_2$ – 20 МПФ-3 – 18 NH_4ClO_4 – 57 Идитол – 5	600	87	Ярко-розовый
12.	$SrCl_2$ – 20 $Sr(NO_3)_2$ – 60 МПФ-3 – 20	594	97	Бледно-розовый

Анализ некоторых из полученных данных, которые приведены в табл., показывают, что состав с насыщенным красным цветом имеет доминирующую длину волны 6100 нм. Если доминирующая длина волны меньше, то даже при большей чистоте цветового тона пламя имеет менее насыщенную окраску пламени красным цветом.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

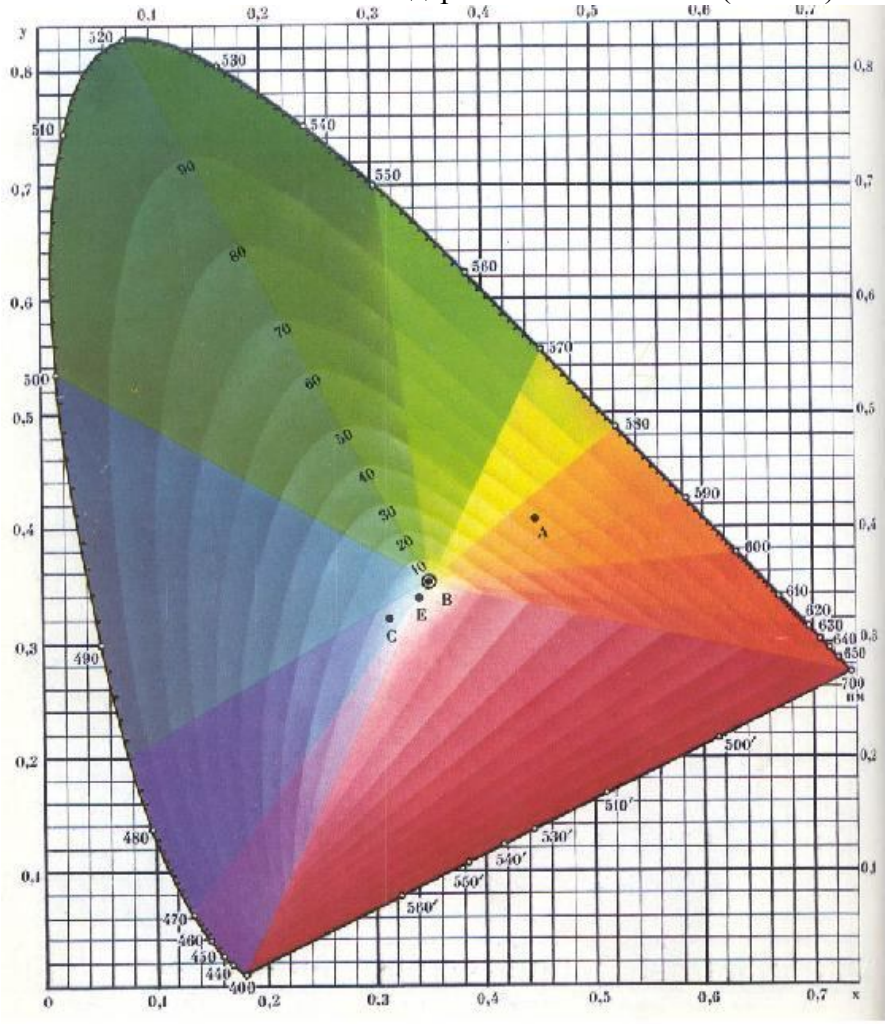
Координаты цветности спектральных излучений в удельные координаты цвета стандартного колориметрического наблюдателя МКО 1931

Координаты цветности спектральных излучений			Длина волны, нм	Удельные координаты цвета стандартного колориметрического наблюдателя			Координаты цветности спектральных излучений			Длина волны, нм	Удельные координаты цвета стандартного колориметрического наблюдателя		
$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$	λ	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$	$x(\lambda)$	$y(\lambda)$	$z(\lambda)$	λ	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$
0,1741	0,0050	0,8209	380	0,0014	0,0000	0,0065	0,5448	0,4544	0,0008	585	0,9786	0,8163	0,0014
0,1740	0,0050	0,8210	385	0,0022	0,0001	0,0105	0,5752	0,4242	0,0006	590	1,0263	0,7570	0,0011
0,1738	0,0049	0,8213	390	0,0042	0,0001	0,0201	0,6029	0,3965	0,0006	595	1,0567	0,6949	0,0010
0,1736	0,0049	0,8215	395	0,0076	0,0002	0,0362	0,6270	0,3725	0,0005	600	1,0622	0,6310	0,0008
0,1733	0,0048	0,8219	400	0,0143	0,0004	0,0679	0,6482	0,3514	0,0004	605	1,0456	0,5668	0,0006
0,1730	0,0048	0,8222	405	0,0232	0,0006	0,1102	0,6658	0,3340	0,0002	610	1,0026	0,5030	0,0003
0,1726	0,0048	0,8226	410	0,0435	0,0012	0,2074	0,6801	0,3197	0,0002	615	0,9384	0,4412	0,0002
0,1721	0,0048	0,8231	415	0,0776	0,0022	0,3713	0,6915	0,3083	0,0002	620	0,8544	0,3810	0,0002
0,1714	0,0051	0,8235	420	0,1344	0,0040	0,6456	0,7006	0,2993	0,0001	625	0,7514	0,3210	0,0001
0,1703	0,0058	0,8239	425	0,2148	0,0073	1,0391	0,7079	0,2920	0,0001	630	0,6424	0,2650	0,0000
0,1689	0,0069	0,8242	430	0,2839	0,0116	1,3856	0,7140	0,2859	0,0001	635	0,5419	0,2170	0,0000
0,1669	0,0086	0,8245	435	0,3285	0,0168	1,6230	0,7190	0,2809	0,0001	640	0,4479	0,1750	0,0000
0,1644	0,0109	0,8247	440	0,3483	0,0230	1,7471	0,7230	0,2770	0,0000	645	0,3608	0,1382	0,0000
0,1611	0,0138	0,8251	445	0,3481	0,0298	1,7826	0,7260	0,2740	0,0000	650	0,2835	0,1070	0,0000
0,1566	0,0177	0,8257	450	0,3362	0,0380	1,7721	0,7283	0,2717	0,0000	655	0,2187	0,0816	0,0000
0,1510	0,0227	0,8263	455	0,3187	0,0480	1,7441	0,7300	0,2700	0,0000	660	0,1649	0,0610	0,0000
0,1440	0,0297	0,8263	460	0,2908	0,0600	1,6692	0,7311	0,2689	0,0000	665	0,1212	0,0446	0,0000
0,1355	0,0399	0,8246	465	0,2511	0,0739	1,5281	0,7320	0,2680	0,0000	670	0,0874	0,0320	0,0000
0,1241	0,0578	0,8181	470	0,1954	0,0910	1,2876	0,7327	0,2673	0,0000	675	0,0636	0,0232	0,0000
0,1096	0,0868	0,8036	475	0,1421	0,1126	1,0419	0,7334	0,2666	0,0000	680	0,0468	0,0170	0,0000
0,0913	0,1327	0,7760	480	0,0956	0,1390	0,8130	0,7340	0,2660	0,0000	685	0,0329	0,0113	0,0000
0,0687	0,2007	0,7306	485	0,0580	0,1693	0,6162	0,7344	0,2656	0,0000	690	0,0227	0,0082	0,0000
0,0454	0,2950	0,6596	490	0,0320	0,2080	0,4652	0,7346	0,2654	0,0000	695	0,0158	0,0057	0,0000
0,0235	0,4127	0,5638	495	0,0147	0,2586	0,3533	0,7347	0,2653	0,0000	700	0,0114	0,0041	0,0000
0,0082	0,5384	0,4534	500	0,0049	0,3230	0,2720	0,7347	0,2653	0,0000	705	0,0081	0,0029	0,0000
0,0039	0,6548	0,3413	505	0,0024	0,4073	0,2123	0,7347	0,2653	0,0000	710	0,0058	0,0021	0,0000
0,0139	0,7502	0,2359	510	0,0093	0,5030	0,1582	0,7347	0,2653	0,0000	715	0,0041	0,0015	0,0000
0,0389	0,8120	0,1491	515	0,0291	0,6082	0,1117	0,7347	0,2653	0,0000	720	0,0029	0,0010	0,0000
0,0743	0,8338	0,0919	520	0,0633	0,7100	0,0782	0,7347	0,2653	0,0000	725	0,0020	0,0007	0,0000
0,1142	0,8262	0,0596	525	0,1096	0,7932	0,0573	0,7347	0,2653	0,0000	730	0,0014	0,0005	0,0000
0,1547	0,8059	0,0394	530	0,1655	0,8620	0,0422	0,7347	0,2653	0,0000	735	0,0010	0,0004	0,0000
0,1929	0,7816	0,0255	535	0,2257	0,9149	0,0298	0,7347	0,2653	0,0000	740	0,0007	0,0002	0,0000
0,2296	0,7543	0,0161	540	0,2904	0,9540	0,0203	0,7347	0,2653	0,0000	745	0,0005	0,0002	0,0000
0,2658	0,7243	0,0099	545	0,3597	0,9803	0,0134	0,7347	0,2653	0,0000	750	0,0003	0,0001	0,0000
0,3016	0,6923	0,0061	550	0,4334	0,9950	0,0067	0,7347	0,2653	0,0000	755	0,0002	0,0001	0,0000
0,3373	0,6589	0,0038	555	0,5121	1,0000	0,0057	0,7347	0,2653	0,0000	760	0,0002	0,0001	0,0000
0,3731	0,6245	0,0024	560	0,5945	0,9950	0,0039	0,7347	0,2653	0,0000	765	0,0001	0,0000	0,0000
0,4087	0,5896	0,0017	565	0,6784	0,9786	0,0027	0,7347	0,2653	0,0000	770	0,0001	0,0000	0,0000
0,4441	0,5547	0,0012	570	0,7621	0,9520	0,0021	0,7347	0,2653	0,0000	775	0,0001	0,0000	0,0000
0,4788	0,5202	0,0010	575	0,8425	0,9154	0,0018	0,7347	0,2653	0,0000	780	0,0000	0,0000	0,0000
0,5125	0,4866	0,0009	580	0,9163	0,8700	0,0017				$\Sigma =$	21,3714	21,3711	21,3715

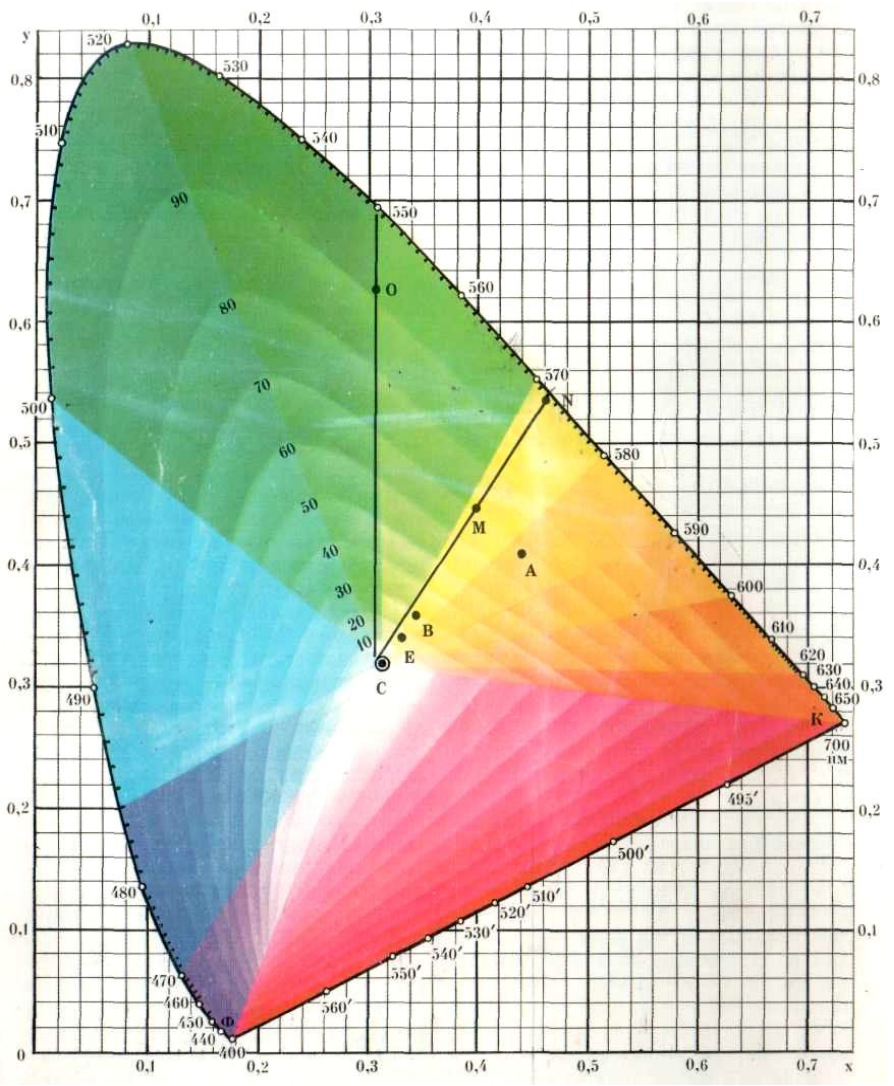
Координаты цветности спектральных излучений			Длина волны, нм	Удельные координаты цвета дополнительного стандартного колориметрического наблюдателя		
$x_{10}(\lambda)$	$y_{10}(\lambda)$	$z_{10}(\lambda)$	λ	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$
0,1813	0,0197	0,7990	380	0,0002	0,0000	0,0007
0,1809	0,0195	0,7996	385	0,0007	0,0001	0,0029
0,1803	0,0194	0,0803	390	0,0024	0,0003	0,0105
0,1795	0,0190	0,8015	395	0,0072	0,0008	0,0323
0,1784	0,0187	0,8029	400	0,0191	0,0020	0,0860
0,1771	0,0184	0,8045	405	0,0434	0,0045	0,1971
0,1755	0,0181	0,8064	410	0,0847	0,0088	0,3894
0,1732	0,0178	0,8090	415	0,1406	0,0145	0,6568
0,1706	0,0179	0,8115	420	0,2045	0,0214	0,9725
0,1679	0,0187	0,8134	425	0,2647	0,0295	1,2825
0,1650	0,0203	0,8147	430	0,3147	0,0387	1,5535
0,1622	0,0225	0,8153	435	0,3577	0,0496	1,7985
0,1590	0,0257	0,8153	440	0,3837	0,0621	1,9673
0,1554	0,0300	0,8146	445	0,3867	0,0747	2,0273
0,1510	0,0364	0,8126	450	0,3707	0,0895	1,9948
0,1459	0,0452	0,8088	455	0,3430	0,1063	1,9007
0,1389	0,0589	0,8022	460	0,3023	0,1282	1,7454
0,1295	0,0779	0,7926	465	0,2541	0,1528	0,5549
0,1152	0,1090	0,7758	470	0,1956	0,1852	0,3176
0,0957	0,1591	0,7452	475	0,1323	0,2199	1,0302
0,0728	0,2292	0,6980	480	0,0805	0,2536	0,7721
0,0452	0,3275	0,6273	485	0,0411	0,2977	0,5701
0,0210	0,4401	0,5389	490	0,0162	0,3391	0,4153
0,0073	0,5625	0,4302	495	0,0051	0,3954	0,3024
0,0056	0,6745	0,3199	500	0,0038	0,4608	0,2185
0,0219	0,7526	0,2256	505	0,0154	0,5314	0,1592
0,0495	0,8023	0,1482	510	0,0375	0,6067	0,1120
0,0850	0,8170	0,0980	515	0,0714	0,6857	0,0822
0,1252	0,8102	0,0646	520	0,1177	0,7618	0,0607
0,1664	0,7922	0,0414	525	0,1730	0,8233	0,0431
0,2071	0,7663	0,0267	530	0,2365	0,8752	0,0305
0,2436	0,7399	0,0165	535	0,3042	0,9238	0,0206
0,2786	0,7113	0,0101	540	0,3768	0,9620	0,0137
0,3132	0,6813	0,0055	545	0,4516	0,9822	0,0079
0,3473	0,6501	0,0026	550	0,5298	0,9918	0,0040
0,3812	0,6182	0,0007	555	0,6161	0,9991	0,0011
0,4142	0,5858	0,0000	560	0,7052	0,9973	0,0000
0,4469	0,5531	0,0000	565	0,7938	0,9824	0,0000
0,4790	0,5210	0,0000	570	0,8787	0,9556	0,0000
0,5096	0,4904	0,0000	575	0,9512	0,9152	0,0000
0,5386	0,4614	0,0000	580	1,0142	0,8689	0,0000
0,5654	0,4346	0,0000	585	1,0743	0,8256	0,0000
0,5900	0,4100	0,0000	590	1,1185	0,7774	0,0000
0,6116	0,3884	0,0000	595	1,1343	0,7204	0,0000
0,6306	0,3694	0,0000	600	1,1240	0,6583	0,0000
0,6471	0,3529	0,0000	605	1,0891	0,5939	0,0000
0,6612	0,3388	0,0000	610	1,0305	0,5280	0,0000
0,6731	0,3269	0,0000	615	0,9507	0,4618	0,0000
0,6827	0,3173	0,0000	620	0,8563	0,3981	0,0000
0,6898	0,3102	0,0000	625	0,7549	0,3396	0,0000
0,6955	0,3045	0,0000	630	0,6475	0,2835	0,0000
0,7010	0,2990	0,0000	635	0,5351	0,2283	0,0000
0,7059	0,2941	0,0000	640	0,4316	0,1798	0,0000
0,7103	0,2898	0,0000	645	0,3437	0,1402	0,0000
0,7137	0,2863	0,0000	650	0,2683	0,1076	0,0000
0,7156	0,2844	0,0000	655	0,2043	0,0812	0,0000
0,7168	0,2832	0,0000	660	0,1526	0,0603	0,0000
0,7179	0,2821	0,0000	665	0,1122	0,0441	0,0000
0,7187	0,2813	0,0000	670	0,0813	0,0318	0,0000
0,7193	0,2807	0,0000	675	0,0579	0,0226	0,0000
0,7198	0,2802	0,0000	680	0,0409	0,0159	0,0000
0,7200	0,2800	0,0000	685	0,0286	0,0111	0,0000
0,7202	0,2798	0,0000	690	0,0199	0,0077	0,0000
0,7203	0,2797	0,0000	695	0,0138	0,0054	0,0000
0,7204	0,2796	0,0000	700	0,0096	0,0037	0,0000
0,7203	0,2797	0,0000	705	0,0066	0,0026	0,0000
0,7202	0,2798	0,0000	710	0,0046	0,0018	0,0000
0,7201	0,2799	0,0000	715	0,0031	0,0012	0,0000
0,7199	0,2801	0,0000	720	0,0022	0,0008	0,0000
0,7197	0,2803	0,0000	725	0,0015	0,0006	0,0000
0,7195	0,2806	0,0000	730	0,0010	0,0005	0,0000
0,7192	0,2808	0,0000	735	0,0007	0,0003	0,0000
0,7189	0,2811	0,0000	740	0,0005	0,0002	0,0000
0,7186	0,2814	0,0000	745	0,0004	0,0001	0,0000
0,7183	0,2817	0,0000	750	0,0003	0,0001	0,0000
0,7180	0,2820	0,0000	755	0,0002	0,0001	0,0000
0,7176	0,2824	0,0000	760	0,0001	0,0000	0,0000
0,7172	0,2828	0,0000	765	0,0001	0,0000	0,0000
0,7169	0,2831	0,0000	770	0,0001	0,0000	0,0000
0,7165	0,2835	0,0000	775	0,0000	0,0000	0,0000
0,7161	0,2839	0,0000	780	0,0000	0,0000	0,0000
			$\Sigma =$	23,3294	23,3324	23,3343

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Цветовой график МКО 1931 г. для перехода от трехцветных координат *к,* у к цветовому тону и чистоте цвета, взятым относительно стандартного источника В (4800 К)



ПРИЛОЖЕНИЕ В



Пример
определения чистоты цвета
и доминирующей длины волны

Все спектральные цвета от 400 до 700 нм расположены на граничной кривой цветового графика (Приложение В). В центре находится белый цвет С. На этом же графике нанесены концентрические кривые равной чистоты для р=10, 20, 30, 40 и т.д. По цветовому графику можно перейти от одного способа изображения цвета к другому. Так, если известны значения координат х и у (например, х=0,4 и у=0,45), на графике находим точку, расположенную на пересечении линий, проходящих через эти координаты. Для нашего случая это точка М. Через точки М иС (соответствующую белому цвету проводим прямую). Точка N на пересечении данной прямой с линией спектральных цветов и будет определять цветовой тон. Чистота цвета устанавливается по кривой равной чистоты путем интерполирования. Для нашего примера цветовой тон λ=573,0 нм и чистота цвета Р=0,71.

Обратную задачу – вычисление относительных координат цветности х и у при известных λ и Р также легко решить при помощи этого графика. Например, если заданы длина волны λ=550 нм и чистота цвета Р=92%, то для нахождения относительных координат х и у необходимо точку, соответствующую длине волны λ=550 нм на граничной кривой цветового графика, соединить с точкой О. Из точки О пересечения этой прямой с кривой чистоты цвета Р=92% опускают перпендикуляры на оси х и у. Для нашего примера х=0,31 и у=0,63.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шидловский, А. А. Пиротехника в народном хозяйстве / А. А. Шидловский, А. И. Силин. – М. : Машиностроение, 1978. – 232 с.
2. Шидловский, А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М. : Машиностроение, 1964. – 319 с.
3. Краткая энциклопедия по пиротехнике / под ред. Ф. П. Мадякина. – Казань, 1999. – 244 с.
4. Мадякин, Ф. П. Пиротехнические составы цветных огней / Ф. П. Мадякин. – Казань : Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 1999. – 205 с.
5. Мадякин, Ф. П. Сигнальные и фейерверочные составы и изделия: учебное пособие / Ф. П. Мадякин, Н. А. Тихонова, О. Ф. Тютюнник. – Казань : Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2005. – 148 с.
6. Пороха, топлива, заряды / В. А. Аликин [и др.]. – М. : Химия, 2004. – 202 с.
7. Цветовое оформление на железнодорожном транспорте / Т. Л. Соснова [и др.]. – М. : Транспорт, 1984. – 200 с.
8. Общедоступная пиротехния. Т.7. / под ред. акад. Н. М. Вареных. – Сергиев Посад, 2008. – 288 с.
9. Приборно-методическое обеспечение испытаний металлизированных гетерогенных конденсированных систем : каталог / под ред. Н. А. Силина. – М. : ЦНИИНТИ, 1982. – 123 с.
10. Кривошеев, М. И. Цветовые измерения / М. И. Кривошеев, А. К. Кустарев. – М. : Энергоиздат, 1990. – 240 с.
11. Соколов, Е. Н. Цветовое зрение / Е. Н. Соколов, И. А. Измайлов. – М. : МГУ, 1984. – 175 с.
12. Ломоносова, Л. С. Спектральный анализ / Л. С. Ломоносова, О. Б. Фалькова. – М. : Науч.-техн. изд-во, 1958. – 420 с.

13. Шленский, О. Ф., Сиренко, В. С., Егорова, Е. А. Режимы горения материалов. – М. : Машиностроение, 2011. – 218 с.

14. Зейдель, А. Н. Основы спектрального анализа / А. Н. Зейдель. – М.: Наука, 1965. – 322 с.

15. Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон. – М.: ИЛ, 1950. – 307 с.

16. Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон. – М.: ИЛ, 1949. – 240 с.

17. Шашлов, Б. А. Цвет и цветовоспроизведение / Б. А. Шашлов. – М.: Книга, 1986.

18. Douda, B.E. Emission Studies of Selected Pyrotechnic Flames. Journal ofthe Optical Society of America, 1965. - V.55. - № 7. - P.787-793.

19. Douda, B.E. Visible Radiation from illuminating-Flare Flames: Strong Emission Features // B. E. Douda, R.M. Blunt and EJ. Bair - Journal it / the Optical Society of America, 1970.-V.60.-№8.- P.I 116-1119.

Ingram, B.V. Color Purity Measurements of Traditional Star Formulas - Journal of Pyrotechnics, 2003. -№ 17.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Г.С. Батурова, М.С. Резников,
Л.А. Кипрова, А.В. Беляков

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНОГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО ПЛАМЕНИ

Ответственный за выпуск проф. И.А. Абдуллин