

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОЗЯР НАЗАРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 614.841:536.46

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ ПОПЕРЕДЖЕННЯ
ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНОГО ЗАЙМАННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРАТНО-МЕТАЛІЗОВАНИХ
СУМІШЕЙ В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ДІЙ**

21.06.02 – пожежна безпека
(261 – пожежна безпека)

Подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на джерело
Назарій КОЗЯР

Науковий консультант:

Оксана КИРИЧЕНКО
доктор технічних наук, професор

Перший примірник дисертації є
ідентичний за змістом з усіма іншими
примірниками дисертації

Вчений секретар

канд. техн. наук, доцент
Володимир КОЛОСКОВ

Черкаси, 2025

АНОТАЦІЯ

Козяр Н. М. Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.02 «Пожежна безпека» (261 – Пожежна безпека). – Національний університет цивільного захисту України, Черкаси, 2025.

Щороку в Україні все ширше використовують піротехнічні вироби різного призначення для отримання спеціальних ефектів. Основу цих виробів складають заряди із багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей, які під час зберігання, транспортування та застосування виробів можуть піддаватись різним зовнішнім термічним впливам. Внаслідок цього відбувається передчасне спрацьовування зарядів сумішей, що входять у склад виробів, та прискорення процесу їхнього горіння в умовах замкненого об'єму із зростанням температури нагрівання та зовнішнього тиску включно до пожежовибухонебезпечних режимів його протікання. Відбувається руйнування корпусів виробів, що супроводжуються проявом різних чинників пожежі. У багатьох випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування піротехнічних виробів мали катастрофічні наслідки через складнощі, що виникали при гасінні зарядів сумішей, які спалахнули. Це обумовлено тим, що процес їх горіння здійснюється за рахунок власного окиснювача без участі кисню навколишнього повітря, а температури продуктів згоряння є дуже високими. Так, за останні роки в Україні та в усьому світі відбулися масштабні пожежі та вибухи на підприємствах, що виготовляють піротехнічну продукцію, а також на складах, де вона зберігалась, та при її застосуванні, які спричинили руйнування об'єктів, людські жертви та нанесли значні матеріальні збитки. Водночас із початком повномасштабного вторгнення в Україну значна частина її території виявилась забрудненою

вибухонебезпечними предметами, що зараз реально загрожують населенню, особливо, в умовах зовнішніх термічних впливів.

Тому надзвичайно важливими є методи попередження виникнення небезпечних пожежних ситуацій у разі впливу зовнішніх термічних дій на вироби. Ці методи повинні ґрунтуватись на науково обґрунтованих підходах, які дозволяють визначити критичні значення параметрів термічних дій на вироби та технологічні параметри зарядів сумішей, перевищення яких може призвести до передчасних пожежонебезпечних руйнувань виробів. Для розроблення таких методів необхідно отримати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів нагрівання оболонок зарядів сумішей для різних зовнішніх теплових потоків та тривалості їх термодії, а також процесів займання та розвитку їх горіння за різних зовнішніх умов.

Таким чином, розроблення наукових положень, які визначають критичні режими процесів нагрівання, займання та розвитку горіння багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів, як основи для попередження виникнення та поширення пожеж при зберіганні, транспортуванні та використанні піротехнічних виробів, є актуальною науково-технічною проблемою, вирішенню якої присвячена дана дисертація.

У першому розділі «Аналіз стану питання та сучасні підходи до його вирішення» виконано огляд великої кількості вітчизняних та зарубіжних літературних джерел, проаналізовано випадки пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів під час їх зберігання, транспортування та застосування, що сталися в Україні та за кордоном на протязі останніх років. Було встановлено, що внаслідок зовнішніх термічних дій на заряди багатокомпонентних сумішей з порошків металевих палих, нітратовмісних окиснювачів, добавок органічних та неорганічних речовин відбувається їх термічне розкладання з утворенням активних, газоподібних продуктів, у середовищі яких частинки металів інтенсивно окислюються з виділенням значної кількості тепла, спалахують та згорають в умовах зростаючих

температур нагріву та зовнішніх тисків під металевими корпусами виробів. Як наслідок процес горіння заряду суміші різко прискорюється та переходить у вибух з подальшими пожежонебезпечними руйнуваннями виробів. При зберіганні та транспортуванні виробів основними джерелами зовнішніх термічних дій є осередки пожеж на навколишніх об'єктах, а у випадку їх застосування – ударні термічні дії на металеві корпуси виробів.

Результати виконаного аналізу стану питання щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зберігання, транспортування та застосування з урахуванням впливу зовнішніх термічних дій дозволили сформулювати мету, окреслити завдання та визначити методи досліджень.

У другому розділі «Дослідження пожежовибухонебезпечних процесів займання та розвитку горіння зразків ущільнених сумішей з порошків металевих пальних, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин в умовах зовнішніх термічних дій» представлено методики експериментальних досліджень, обґрунтування та вибір об'єктів досліджень, опис експериментальних установок та методики математичного моделювання та обробки експерименту.

Наведено загальну методику підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах їх зберігання, транспортування та застосування з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій (при пожежах у складських приміщеннях та ударних термодій в умовах пострілу та польоту) шляхом знаходження критичних значень їх основних параметрів (теплових потоків, швидкостей обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання, часів їх впливу) та технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, діаметра та матеріалу оболонки), перевищення яких призводить до передчасного займання сумішей та пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів. Цей підхід включає дослідження процесів нагрівання виробів зовнішніми тепловими потоками різної природи (стаціонарними джерелами нагріву, надзвуковим обдувом

потокотом повітря), термічного розкладання нітратотомісних окиснювачів, доботок ортанічних та неортанічних речовин, займання та горіння частиноток металевих пальных у активних газоподібних продуктах розкладання, розвитку процесу горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків.

У третьотом розділі «Математичне моделювання процесів зовнішніх термічних впливів на суміші з порошків металевих пальных, нітратотомісних окиснювачів та доботок ортанічних та неортанічних речовин» виходячи з результатів проведених теоретико-експериментальних досліджень, представлено нові дані стосовно моделювання процесів зовнішнього нагріву зразків сумішей різної геометричної форми, які широко застосовуються у піротехнічному виробництві, в умовах зовнішніх термічних впливів.

Розроблено більш точні математичні моделі нагріву зразків сумішей, які, на відміну від існуючих моделей враховують температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей та матеріал металевот оболонки їх зарядів та вплив основних параметрів термічної дії: величини теплових потоків від зовнішніх джерел нагріву, швидкостей обдуву потокотом повітря поверхонь виробів, режимів їх обтікання та тривалотстю термічного впливу. Запропоновані моделі дозволяють визначати критичні значення зовнішніх теплових потоків і тривалість їх дії під час зберігання та транспортування виробів. Перевищення зазначених параметрів може спричинити передчасне займання зарядів сумішей і призвести до пожежовибухонебезпечного руйнування виробів. Розроблені моделі дозволяють визначати критичні значення параметрів зовнішніх термічних впливів на заряди сумішей (теплових потоків, швидкостей обдув потокотом повітря, тривалостей їх дії), а також місця розташування ділянок на поверхні корпусів виробів, у яких відбуваються їх пожежовибухонебезпечні руйнування.

У четвотртьотом розділі «Теоретичні дослідження процесів займання та розвитку горіння сумішей з порошків металевих пальных, нітратотомісних окиснювачів та доботок ортанічних та неортанічних речовин» представлено

нові результати термодинамічних розрахунків залежностей основних характеристик процесу горіння багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей із добавками органічних та неорганічних речовин (температури продуктів згоряння, вмісту в них високотемпературного конденсату та неокисненого металу від коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки органічної та неорганічної речовин, підвищених зовнішніх тисків.

На основі проведеного аналізу експериментальних відомостей про фізико-хімічні процеси, що протікають при горінні сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної та неорганічної речовини з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски) вперше встановлено механізм їх горіння. Згідно з встановленим механізмом горіння процес перетворення вихідної суміші в продукти згоряння в першому наближенні є стаціонарним, одновимірним і протікає в трьох найхарактерніших зонах. При вказаних вище основних припущеннях щодо механізму горіння досліджуваних сумішей з використанням необхідних значень фізико-хімічних параметрів сумішей та їх компонентів з використанням стандартного програмного забезпечення було проведено розрахунки залежностей швидкості горіння від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача та відносного вмісту добавок органічних та неорганічних речовин), а також основних параметрів зовнішніх термодій (температури нагріву, зовнішнього тиску). В результаті проведених досліджень було встановлено критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей та технологічних параметрів, перевищення яких призводить до нестабільного вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термодій.

Таким чином, розроблені математичні моделі та методи визначення критичних значень зовнішніх термовпливів на заряди сумішей, а також місць розташування на поверхні металевих оболонок небезпечних ділянок, де вони досягають максимальних значень, дозволяють шляхом регулювання технологічних параметрів сумішей на стадії виготовлення їх зарядів

попереджати передчасне вибухонебезпечне займання сумішей та пожежонебезпечне руйнування виробів при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій.

Розроблені математичні моделі горіння піротехнічних багатокомпонентних сумішей метал + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовини дозволяють на стадії проектування та подальших стендових випробувань виробів прогнозувати вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (для широкого діапазону зміни співвідношень компонентів та їх дисперсності) на швидкість горіння сумішей, а також критичні режими стійкого розповсюдження горіння в умовах термічного впливу. Це дає можливість прогнозувати різні пожежонебезпечні ситуації, що виникають в умовах різних зовнішніх термодій на поверхні металевих корпусів виробів.

У п'ятому розділі «Експериментальні дослідження з визначення закономірностей впливу технологічних параметрів та зовнішніх умов на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння сумішей» на основі проведених експериментальних досліджень закономірностей впливу широкого класу добавок органічних та неорганічних речовин на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних сумішей на основі порошків окиснювачів та металевих палив з врахуванням впливу зовнішніх термічних та зовнішніх тисків для діапазонів зміни технологічних параметрів, що використовуються на практиці (коефіцієнта надлишку окиснювача, відносного вмісту добавки, середнього розміру частинок порошку металевого пального, діаметра зразка суміші та матеріалу його оболонки) отримано нові результати.

За ступенем зменшення швидкості та стабілізації процесу горіння в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски) піротехнічні нітратно-металізовані суміші можна розташувати у наступні ряди в залежності від природи металевого пального та добавки органічної речовини: $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{органічна добавка} < \text{Mg} + \text{NaNO}_3 +$

органічна добавка; металеве пальне + NaNO_3 + парафін < металеве пальне + NaNO_3 + нафталін < металеве пальне + NaNO_3 + метальдегід < металеве пальне + NaNO_3 + стеарин < металеве пальне + NaNO_3 + уротропін < металеве пальне + NaNO_3 + антрацен < металеве пальне + NaNO_3 + каніфоль < металеве пальне + NaNO_3 + ідитол.

Встановлені закономірності впливу технологічних параметрів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, вологості окиснювача, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметра їх зразків, матеріалу та товщини оболонки), складу та вологості навколишнього середовища на швидкість розвитку їх процесу горіння в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски) дозволяють створити базу даних по визначенню допустимих діапазонів зміни вказаних параметрів, перевищення яких призводить до різкого прискорення процесу їх горіння аж до вибухонебезпечних режимів його протікання та пожежонебезпечного руйнування виробів.

У шостому розділі «Практичне застосування отриманих результатів роботи» на базі проведених експериментальних досліджень та розроблених математичних моделей розроблено: науково обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій на заряди сумішей при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні, перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів сумішей, вибухонебезпечного розвитку їх горіння при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках під металевими оболонками та пожежонебезпечного руйнування виробів; створено науково-технічну базу експериментальних даних щодо залежностей швидкості горіння сумішей від кількості технологічних параметрів їх зарядів, що використовуються у піротехнічному виробництві, з врахуванням впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Це дозволяє на стадії розробки та стендових випробувань виробів визначати ступінь впливу різних чинників на процеси займання, розвиток горіння зарядів сумішей та час дії виробів в умовах зовнішніх термічних дій.

Ключові слова: пожежна безпека, піротехнічні металізовані суміші, процеси горіння, математичне моделювання, термогазодинамічні процеси, термічне розкладання та займання компонентів.

Koziar N. M. Development of scientific foundations for preventing fire and explosion ignition of pyrotechnic multicomponent nitrate-metallized mixtures under conditions of external thermal action. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in the specialty 21.06.02 «Fire Safety». – National University of Civil Protection of Ukraine, Cherkassy, 2025.

Every year, pyrotechnic products of various purposes are increasingly used in the national economy and military equipment of Ukraine to obtain special effects. The basis of these products are charges of multicomponent nitrate-metallized mixtures, which during storage and transportation or use of products can be exposed to various external thermal influences. As a result, there is a premature activation of the charges of mixtures that are part of the products, and the acceleration of the process of their combustion in a closed volume with an increase in the heating temperature and external pressure up to fire and explosion hazardous modes of its flow. There are destructions of product bodies, which are accompanied by the manifestation of various fire factors. In many cases, premature explosive activation of pyrotechnic products had catastrophic consequences, since practically insurmountable difficulties arose when extinguishing the charges of mixtures that ignited, due to the fact that the combustion process is carried out due to their own oxidizer without the participation of oxygen from the ambient air, and the temperatures of the combustion products are very high. Thus, in recent years, large-scale fires and explosions have occurred in Ukraine and around the world at enterprises that manufacture pyrotechnic products, as well as in warehouses where they were stored and during their use, which caused the destruction of objects,

human casualties and caused significant material damage. At the beginning of the large-scale invasion of Russian troops into Ukraine, a significant part of its territory turned out to be contaminated with explosive objects, which now pose a real threat to the population, especially in conditions of external thermal influences.

Therefore, methods for preventing the occurrence of forced fire-hazardous destruction of products in the event of exposure to external thermal effects are of great practical importance. At the same time, they should be based on scientific methods for determining the critical values of the parameters of thermal effects on products and technological parameters of mixture charges, the excess of which leads to premature fire-hazardous destruction of products. To develop such methods, it is necessary to have the results of theoretical and experimental studies of the processes of heating the shells of mixture charges for different external heat flows and times of their thermal action, as well as the processes of ignition and development of their combustion under different external conditions.

Thus, the development of scientific provisions that establish critical modes of heating, ignition and combustion of multicomponent nitrate-metallized mixtures under conditions of external thermal action, as a basis for preventing the occurrence and spread of fire during storage, transportation and use of pyrotechnic products, is a relevant scientific and technical problem, the solution of which is the subject of this dissertation.

The first section, “Analysis of the state of the issue and modern approaches to its solution», reviews a large number of domestic and foreign literary sources, analyzes cases of fire and explosion-hazardous destruction of pyrotechnic products in the conditions of their storage, transportation and use, which occurred in Ukraine and abroad in recent years. It has been established that as a result of external thermal effects on charges of multicomponent mixtures of powders of metal fuels, nitrate-containing oxidizers, additives of organic and inorganic substances, their thermal decomposition occurs with the formation of active, gaseous products, in the environment of which metal particles are intensively oxidized with the release of a significant amount of heat, ignite and burn under conditions of increasing heating

temperatures and external pressures under the metal bodies of products. As a result, the combustion process of the mixture charge is sharply accelerated and turns into an explosion with subsequent fire-hazardous destruction of products. When storing and transporting products, the main sources of external thermal effects are fire centers on surrounding objects, and in the case of their use, shock thermal effects on the metal bodies of products.

The results of the analysis of the state of the issue of increasing fire safety of pyrotechnic products based on multicomponent nitrate-metallized mixtures in conditions of storage, transportation and use, taking into account the influence of external thermal effects, allowed us to formulate the goal, determine the tasks and methods of research.

The second section, «Research into fire and explosion-hazardous ignition processes and combustion development of samples of compacted mixtures of metal fuel powders, nitrate-containing oxidizers and additives of organic and inorganic substances under conditions of external thermal action», presents methods of experimental research, justification and selection of research objects, description of experimental setups and methods of mathematical modeling and processing of the experiment.

A general method for increasing the fire safety of pyrotechnic products in the conditions of their storage, transportation and use, taking into account the influence of external thermal effects (in the event of fires in warehouses and shock thermal effects in the conditions of firing and flight), is presented by finding the critical values of their main parameters (heat flows, air flow speeds for different flow regimes, their exposure times) and technological parameters of mixture charges (ratio and dispersion of components, diameter and shell material), exceeding which leads to premature ignition of mixtures and fire and explosion-hazardous destruction of products. This approach to solving the problem involves studying the processes of heating products by external heat flows of various nature (stationary heating sources, supersonic blowing with an air flow), thermal decomposition of nitrate-containing oxidants, additives of organic and inorganic substances, high-

temperature oxidation and ignition of metal fuel particles in active gaseous decomposition products, and the development of the combustion process of mixtures under conditions of elevated heating temperatures and external pressures..

In the third section «Mathematical modeling of processes of external thermal effects on mixtures of powders of metal fuels, nitrate-containing oxidizers and additives of organic and inorganic substances» on the basis of theoretical and experimental research, new data on modeling of heating processes of samples of mixtures of various geometric shapes, widely used in pyrotechnic production, under conditions of external thermal influences are presented.

More accurate mathematical models of external heating of mixture samples have been developed, which, unlike existing models, take into account the temperature dependences of the thermophysical properties of mixtures and the material of the metal shell of their charges and the influence of the main parameters of thermal action: the magnitude of heat flows from external heating sources, the speeds of air flow blowing over the surfaces of products, the modes of their flow around them and the durations of thermal action, which allow determining the critical values of external heat flows and the times of their action under the conditions of storage and transportation of products, as well as the speeds of supersonic air flow blowing under the conditions of firing and flight of products, the excess of which leads to premature ignition of mixture charges and fire and explosion-hazardous destruction of products. The developed models allow determining the critical values of the parameters of external thermal influences on the charges of mixtures (heat flows, air flow blowing speeds, durations of their action), as well as the location of areas on the surface of product bodies in which their fire and explosion-hazardous destruction occurs.

The fourth section «Theoretical studies of ignition processes and combustion development of mixtures of metal fuel powders, nitrate-containing oxidizers and additives of organic and inorganic substances» presents new results of thermodynamic calculations of the dependences of the main characteristics of the combustion process of multicomponent nitrate-metallized mixtures with additives

of organic and inorganic substances (the temperature of combustion products, the content of high-temperature condensate and unoxidized metal in them on the coefficient of excess oxidant, the amount of additive of organic and inorganic substances, increased external pressures.

Based on the analysis of experimental data on the physicochemical processes occurring during the combustion of mixtures of metallic fuel + nitrate-containing oxidizer + organic and inorganic substance additives, taking into account the influence of external thermal effects (increased heating temperatures and external pressures), the mechanism of their combustion was established for the first time, according to which the process of converting the initial mixture into combustion products is, in the first approximation, stationary, one-dimensional and occurs in the following three most characteristic zones. With the above-mentioned basic assumptions about the combustion mechanism of the mixtures under consideration, using the required values of the physicochemical parameters of the mixtures and their components, using standard software, calculations were made of the dependences of the burning rate on the technological parameters (oxidizer excess coefficient and relative content of additives of organic and inorganic substances), as well as the main parameters of external thermal effects (heating temperature, external pressure). As a result of the calculations, critical ranges of changes in the burning rate of mixtures and technological parameters were established, the excess of which leads to unstable explosive development of the process of their combustion under conditions of external thermal effects.

Thus, the developed mathematical models and methods for determining the critical values of external thermal influences on the charges of mixtures, as well as the locations on the surface of metal shells of dangerous areas where they reach maximum values, allow, by regulating the technological parameters of mixtures at the stage of manufacturing their charges, to prevent premature explosive ignition of mixtures and fire-hazardous destruction of products during their storage, transportation and use, taking into account the influence of external thermal effects.

The developed mathematical models of combustion of pyrotechnic multicomponent mixtures of metal + nitrate-containing oxidizer + additives of organic and inorganic substances allow, at the design stage and subsequent bench tests of products, to predict the influence of elevated heating temperatures and external pressures (for a wide range of changes in the ratios of components and their dispersion) on the burning rate of mixtures, as well as critical modes of stable combustion propagation under thermal exposure, which makes it possible to predict various fire-hazardous situations that arise under conditions of various external thermal effects on the surface of metal product bodies.

In the fifth section «Experimental studies to determine the patterns of influence of technological parameters and external conditions on the speed and explosive combustion modes of mixtures» based on experimental studies of the patterns of influence of a wide class of additives of organic and inorganic substances on the speed and explosive combustion modes of pyrotechnic mixtures based on oxidizer powders and metal fuels, taking into account the influence of external thermal and external pressures for the ranges of change of technological parameters used in practice (oxidizer excess coefficient, relative additive content, average particle size of metal fuel powder, diameter of the mixture sample and its shell material), new results were obtained.

According to the degree of reduction in the speed and stabilization of the combustion process under external thermal conditions (increased heating temperatures and external pressures), pyrotechnic nitrate-metallized mixtures can be placed in the following rows, depending on the nature of the metal fuel and the addition of organic matter: $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{organic additive} < \text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{organic additive}$; $\text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{paraffin} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{naphthalene} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{metaldehyde} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{stearin} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{urotropin} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{anthracene} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{rosin} < \text{metal fuel} + \text{NaNO}_3 + \text{iditol}$.

The established patterns of the influence of technological parameters of mixtures (ratio and dispersion of components, oxidant humidity, compaction

coefficient of mixtures, diameter of their samples, material and thickness of the shell), composition and humidity of the environment on the rate of development of their combustion process under conditions of external thermal effects (increased heating temperatures, external pressures) allow creating a database for determining the permissible ranges of changes in the specified parameters, exceeding which leads to a sharp acceleration of their combustion process up to explosive modes of its occurrence and fire-hazardous destruction of products..

In the sixth section «Practical application of the obtained results» on the basis of experimental research and developed mathematical models, the following were developed: scientifically substantiated methods for determining the critical values of the parameters of external thermal effects on mixture charges during their storage, transportation and use, the excess of which leads to premature ignition of mixture charges, explosive development of their combustion at elevated heating temperatures and external pressures under metal shells and fire-hazardous destruction of products; an extensive scientific and technical database of experimental data on the dependences of the burning rate of mixtures on a large number of technological parameters of their charges used in pyrotechnic production, taking into account the influence of elevated heating temperatures and external pressures, which allows, at the stage of development and bench testing of products, to determine the degree of influence of various factors on ignition processes, the development of combustion of mixture charges and the duration of action of products under conditions of external thermal effects.

Key words: fire safety, pyrotechnic metallized mixtures, combustion processes, mathematical modeling, thermo-gas-dynamic processes, thermal decomposition and ignition of components.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях,
включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України,
або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus
та/або Web of Science Core Collection

1. **Koziar N.**, Kyrychenko O., Khyzhniak A., Diadiushenko O. Thermodynamic Calculations of the Main Characteristics of the Combustion Process of Pyrotechnic Nitrate-Metallized Mixtures with Additives of Organic and Inorganic Substances under External Thermal Influences. *Scientific journal «Defect and Diffusion Forum»*. 2024.Vol. 437. P. 49-59. (Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей, вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу для різних значень технологічних параметрів та зовнішніх умов, що дозволяє шляхом контролю за їх рівнем підвищувати пожежовибухонебезпечні властивості сумішей при застосуванні виробів).
2. Kochubei V., **Koziar N.**, Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Metal-Coordinated Epoxy-Amine Composition with Reduced Fire Risk: Elaboration, Thermal and Ignition Resistance. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2024. 68(3). P. 446–453. (Здобувачем досліджено вплив підвищених температур нагрівання на новий антипірен-затверджувач для епоксидних смол, встановлена їх термостійкість та здатність до самозгасання в умовах горіння).
3. **Koziar N.**, Kyrychenko O., Kovbasa V., Diadiushenko O. Regulations of the Influence of External Thermal Influences on Speed and Explosive Safe Combustion Modes of Pyrotechnic NitrateMetallized Mixtures with Metal Fluoride. *Key Engineering Materials. Fire Safety and Applied Materials*. 2023. Vol. 952. P.155-165.(Здобувачем встановлено механізм горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх

термічних дій, згідно з яким процес горіння протікає у трьох просторово розділених зонах: у к-фазі, на поверхні горіння та у зоні полум'я).

4. Balanyuk V. M., **Kozyar N. M.**, Garasymuyk O. I. Study of fire-extinguishing efficiency of environmentally friendly binary aerosol-nitrogen mixtures. *Eastern-european journal of enterprise technologies. Technical science*. 2016. № 3/10 (71). P. 4-12. (Здобувачем встановлено, що вимушений зовнішній нагрів зарядів піротехнічних сумішей призводить до термічного розкладання нітратовісного окиснювача та добавок органічних речовин у к-фазі суміші, неорганічних речовин – у зоні полум'я, високотемпературного окиснення частинок металевого пального у газоподібних продуктах розкладання, їх займання та горіння у замкненому об'ємі при зростанні температури нагріву та зовнішньому тиску, що призводить до прискорення процесу горіння заряду суміші та переходу його у вибух із подальшими пожежонебезпечними для навколишніх об'єктів (дерев'яні будови, паливно-мастильні матеріали та ін. легкозаймисті матеріали) руйнуваннями виробів внаслідок утворення високотемпературних продуктів згоряння, конвективного та радіаційного нагріву тощо, а також сформульовано науково-технічну проблему та визначено шляхи її вирішення).

5. Balanyuk V. M., Kovalyshyn V. V., **Kozyar N. M.** Effect of ecologically safe gas-aerosol mixtures on the velocity of explosive combustion of n-heptane. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technical science*. 2017. № 4/10 (88). P. 12-18. (Здобувачем проведено дослідження умови переходу від просторово розділеного протікання процесу горіння сумішей до його об'ємного вибухонебезпечного розвитку).

Статті в наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України

6. **Козяр Н.М.** Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних

речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 2/2023, С. 89–99.

7. **Козяр Н.** Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів надзвукового потоку повітря на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах їх застосування. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 1 (2023), С. 33-44.

8. **Козяр Н.** Запобігання передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних сумішей в умовах пострілу та польоту. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 2 (2023), С. 133-151.

9. **Козяр Н.** Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежності швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 1 (2024), С. 23-34.

10. **Козяр Н. М.,** Кириченко О. В., Романюк І. П., Ващенко В. А., Дядюшенко О. О., Балло Я. В. Закономірності процесу горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-цирконієвих сумішей. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУ та НДЦЗ. 2024. № 1(17) 2024, С. 39–46. (Здобувачем визначено закономірності процесу горіння

частинок цирконію у продуктах розкладання піротехнічних сумішей на його основі).

11. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ковбаса В., Ващенко В., Куценко М., Школяр Є., Ножко І. Визначення процесів займання частинок металевих палих у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 2 (2024), С. 44-56. (Здобувачем досліджено процеси займання частинок металевих палих у продуктах розкладання сумішей).

12. **Kozyar N.**, Kyrychenko O., Romaniuk, Vashcenko V., Shkoliar Ie., Ballo Y. Mathematical modeling of the combustion process of particles of two-component metal alloys in the decomposition products of pyrotechnic mixtures. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 1(54)/2024 С. 50-62. (Здобувачем розроблено математичні моделі процесу горіння піротехнічних чотирьохкомпонентних сумішей металеве паливе + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовин, що дозволяють розраховувати залежності швидкості розвитку горіння сумішей від технологічних параметрів із урахуванням параметрів зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків).

13. **Козяр Н. М.**, Кириченко О. В., Ващенко В. А., Школяр Є. В., Куценко М. А., Томенко М. Г., Гончар С. В., Колінько С. О.. Закономірності процесу горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 2(55)/2024 С. 92-105. (Здобувачем експериментально визначено закономірності процесу горіння частинок металевого пального (частинки магнію, алюмінію) у продуктах розкладання сумішей).

14. **Козяр Н. М.**, Кириченко О. В., Ковбаса В. О., Кириченко Є. П., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В. Закономірності впливу чинників на швидкість розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих палив. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 1/2023, С. 72–81. (Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо визначення ступеня впливу різних чинників (вологості окиснювача, діаметра заряду суміші, матеріалу його оболонки, складу навколишнього середовища тощо) на швидкість розвитку процесу горіння металізованих сумішей на основі кисневмісних окиснювачів).
15. **Козяр Н. М.**, Кириченко О.В., Ковбаса В.О., Дядюшенко О.О., Ващенко В.А., Колінько С.О. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУтаНДЦЗ. 2023. № 2(16) 2023, С. 42–56. (Здобувачем розроблено математичні моделі та методи розрахунку процесів нагрівання поверхні виробів із зарядами сумішей різної геометричної форми, яким вони піддаються в умовах зберігання та транспортування).
16. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ващенко В., Кириченко Є., Ковбаса В., Колінько С., Томенко М. Запобігання пожежовибухонебезпечним займанням піротехнічних металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2022. Том 6 № 2 (2022), С. 15–26. (Здобувачем експериментально досліджено вплив величини та природи добавок неорганічних речовин (фторидів металів, оксидів металів та інших чинників), що надають каталітичний або інгібуючий вплив на процес горіння сумішей із врахуванням підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків).

17. **Kozyar N.**, Kyrychenko O., Kovbasa V., Vaschenko V., Kolinko S., Butenko T., Tsybulin V. Combustion model for burning multicomponent pyrotechnic nitrate-metallized mixtures. *Bulletin of Cherkasy State Technological University*. 2023, 3/2023, P. 69–84. (Здобувачем розроблено розрахункові методи визначення критичних режимів розвитку процесу горіння суміші в умовах зовнішніх термічних дій для різних значень технологічних параметрів, що призводять до нестабільного вибухонебезпечного його протікання).
18. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Копистинський Ю. О., Кравченко А. В. Проблеми гасіння спиртів та їх сумішей. *Пожежна безпека*. 2018. № (33), С. 5-9. (Здобувачем досліджено можливості гасіння легко-летючих речовин, що спалахують в результаті радіаційного нагріву).
19. **Козяр Н. М.** Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А. *Пожежна безпека*. 2014. № 24. С. 79-84.
20. **Козяр Н. М.** Підвищення ефективності об'ємного пожежогасіння. *Пожежна безпека*. 2014. № 25. С. 47-52.
21. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Гарасимюк О. І., Лозинський А. Т. Вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність бінарної аерозольно-газової суміші. *Пожежна безпека*. 2016. № 28. С. 6-12. (Здобувачем досліджено вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність аерозольно-газових сумішей для локалізації та гасіння різних осередків пожежі, що виникли через інтенсивний нагрів).
22. **Козяр Н. М.** Особливості вибухів та вибухопригнічення пилоповітряних сумішей. *Пожежна безпека*. 2016. № 29. - С. 57-65.

Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації

23. Гарасим'юк О. І., Баланюк В. М., **Козяр Н. М.** Застосування газо-аерозольно-порошкових вогнегасних сумішей для захисту від запалювальних сумішей. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2016. № 5/2(22)2016. С.10-14. (Здобувачем досліджено вплив підвищених температур нагріву на спалахування газових

сумішей та розглянуто застосування газо-аерозольних порошків вогнегасних сумішей для локалізації осередків пожежі).

24. Баланюк В.М., Ковалишин В.В., **Козяр Н.М.** Запобігання займання газових сумішей н-гептану комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2017. № 11(40)2017. С. 21-24. (Здобувачем розглянуто запобігання займанню газових сумішей внаслідок конвективного нагріву комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин).

25. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Кравченко А. В. Спосіб підшарового гасіння спиртів вогнегасним аерозолем. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2019. №1(54)2019, С. 11-15. (Здобувачем розроблено метод гасіння спиртів, що спалахнули в результаті високотемпературного нагріву, вогнегасним аерозолем).

Монографія

26. Термодинамічні основи пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій / Кириченко О.В., **Козяр Н.М.**, Ващенко В.А., Куценко М.А. [та ін.]. Черкаси: ЧПБ імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України. 2023. 436 с. (Здобувачем представлено систематизацію та аналіз сучасних термодинамічних методів розрахунку температури та складу продуктів згоряння різних горючих систем, включаючи високометалізовані піротехнічні суміші з врахуванням їх багатокомпонентності та фазової нерівноважності продуктів згоряння).

Матеріали науково-практичних конференцій, що засвідчують апробацію дисертації

27. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ножко І., Гончар С. Науково-обґрунтовані методи з визначення критичних значень та попередження передчасних займань піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій при надзвичайних ситуаціях. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIV Всеукраїнської науково-*

практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2024. С. 36 – 38. *(Здобувачем на базі математичних та експериментально-статистичних моделей нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено розрахункові методи визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів та технологічних параметрів зарядів сумішей для попередження передчасного пожежовибухонебезпечного руйнування виробів).*

28. **Козяр Н.**, Кириченко О., Школяр Є. Експериментально-статистичні моделі для створення бази даних щодо впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежність швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2024. С. 165 – 166. *(Здобувачем розроблено експериментально-статистичні моделі нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено базу даних із визначення впливу технологічних параметрів сумішей на швидкість розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів).*

29. **Козяр Н.**, Ковбаса В., Кириченко Є., Дядюшенко О., Георгієвський Д. Критичні значення параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах транспортування. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 126 – 127. *(Здобувачем розроблено математичну модель зовнішнього радіаційно-конвективного нагріву зарядів сумішей в умовах транспортування та визначено критичні значення теплових потоків та часів їх дії, перевищення яких призводить до передчасного займання сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів).*

30. Кириченко О. В., **Козяр Н. М.**, Школяр Є. В. Встановлення критичних параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів, що складаються з піротехнічних нітратно-

металевих сумішей, у контексті їх практичного використання. *Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions: Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference*. Dnipro, 2023. P. 181-184. (Здобувачем встановлено критичні значення параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхні металевих оболонок зарядів сумішей різної геометричної форми у контексті їх практичного використання).

31. Гвоздь В., Кириченко О., **Козяр Н.**, Мотрічук Р. Закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача в сумішах з алюмінієво-магнієвих сплавів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.116 – 117. (Здобувачем досліджено процеси термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) в умовах підвищених температур нагріву, які притаманні к-фазі суміші при її згоранні, та визначено кінетичні характеристики (передекспоненціальний множник, енергія активації).

32. Кириченко О., **Козяр Н.** Ідентифікування небезпек (властивості речовин та матеріалів, горіння, займистість, процес вибуху). *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2022. С. 27 – 29. (Здобувачем розроблено методи ідентифікування пожежонебезпечних властивостей речовин та матеріалів в умовах зовнішніх термічних дій).

33. Перепечаєв І. А., **Козяр Н. М.**, Томенко М. Г. Аналіз пожежної небезпеки модульних автозаправних пунктів та станцій. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів та ад'юнктів (аспірантів)*, Черкаси. 2022. С. 56 – 57. (Здобувачем представлено аналіз можливих займань летючих речовин на модульних автозаправних пунктах та станціях в умовах зовнішнього нагріву).

34. Пономаренко Є., **Козяр Н.**, Гончар С., Діденко Т. Визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі.

Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції, Черкаси. 2022. С. 181 – 182. (Здобувачем досліджено вплив граничних значень концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі на спрацювання системи).

35. Бородіна О., **Козяр Н.**, Щіпець С., Гончар С. Обґрунтування способів та методів визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі, при перевищенні якого відбуватиметься спрацювання системи. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2021. С. 6 – 7. (Здобувачем розроблено методи визначення граничних значень концентрацій суміші горючих газів та легко-летючих речовин при перевищенні яких відбувається вибухонебезпечні спрацювання систем на їх основі).*

36. **Козяр Н. М.**, Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В. Недопущення загибелі на водних об'єктах як один з основних напрямків діяльності блоку профілактики (за матеріалами У ДСНС у Черкаській області). *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2020. С. 55 – 56. (Здобувачем досліджено способи підвищення надійності та пожежної безпеки культових споруд при підвищених температурах нагріву).*

37. Невструєва А. В., Суровицька О. В., Ямків М. Я., **Козяр Н. М.** Застосування протидимових завіс в системі протипожежного захисту об'єктів. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів і студентів. Черкаси, 2020. С. 32 – 33. (Здобувачем досліджено застосування у системі протипожежного захисту протидимових завіс, що знижують рівень зовнішніх теплових дій різних осередків пожежі на об'єкти).*

ЗМІСТ

ВСТУП	30
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТАНУ ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ЙОГО ВИРІШЕННЯ	47
1.1. Використання багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей у піротехнічних виробках загальнопромислового та спеціального призначення	47
1.2. Аналіз пожежонебезпечних уражень навколишніх об'єктів в результаті передчасного спрацьовування піротехнічних виробів в умовах їх зберігання, транспортування та застосування	64
1.3. Огляд існуючих досліджень процесів термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, добавок органічних та неорганічних речовин, високотемпературного окиснення та займання металевих палих у газоподібних продуктах розкладання в умовах зовнішніх термічних дій	79
1.4. Огляд та аналіз теоретичних та експериментальних досліджень процесу горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей при різних зовнішніх умовах	109
Висновки до розділу 1, мета та задачі досліджень	146
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ ЗРАЗКІВ УЩІЛЬНЕНИХ СУМІШЕЙ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ДІЙ	152
2.1. Загальна методика досліджень	152
2.2. Основні фізико-хімічні властивості компонентів сумішей	154
2.3. Характеристики порошків компонентів та зразків ущільнених сумішей	162

2.4. Методи досліджень та установки, що моделюють процеси займання та розвитку горіння зразків сумішей в умовах підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па)	172
Висновки до розділу 2	185
РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ НА СУМІШІ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	187
3.1. Математичне моделювання процесів нагріву зразків сумішей різної геометричної форми при зовнішніх термічних впливах в умовах зберігання та транспортування виробів	187
3.2. Математичне моделювання процесу нагрівання металевих оболонок зразків сумішей при термоударних впливах в умовах пострілу та польоту виробів	210
Висновки до розділу 3	245
РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ СУМІШЕЙ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	250
4.1. Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів та підвищених зовнішніх тисків	250
4.2. Математичне моделювання процесу розвитку горіння ущільнених сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної та неорганічної речовини в умовах зовнішніх термічних впливів	262
Висновки до розділу 4	299

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ВИЗНАЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ЗОВНІШНІХ УМОВ НА ШВИДКІСТЬ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЖИМИ ГОРІННЯ СУМІШЕЙ 302

5.1. Закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних речовин 302

5.2. Закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння нітратно-металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин 318

5.3. Закономірності впливу різних чинників на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих паливних 333

Висновки до розділу 5 339

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ 345

6.1. Науково обґрунтовані розрахункові методи з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на заряди піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів на їх основі 346

6.1.1. Кількісна оцінка рівня пожежної безпеки піротехнічних виробів з спалахувачами на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей 347

6.2. Науково-технічна база експериментальних даних з визначення нестійких режимів процесів займання та розвитку горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей для зниження кількості пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах зовнішніх термодій 354

6.2.1. Кількісна оцінка ймовірності виникненню пожежі на об'єкті, де зберігаються вироби з піротехнічними спалахувачами	355
Висновки до розділу 6	364
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ	365
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	370
ДОДАТКИ	413
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	414
ДОДАТОК Б. Документація про наукову значимість, практичне використання та впровадження основних результатів роботи	424

ВСТУП

Актуальність теми. Щороку в Україні все ширше використовують піротехнічні вироби різного призначення: фейерверкові зірки та петарди, спалахувальні та займисті засоби, трасувальні патрони та снаряди, піротехнічні ІЧ-випромінювачі, пристрої ракетно-космічної техніки тощо. Вони мають широкий спектр застосування для створення спеціальних ефектів, таких як світлові, кольорово-полум'яні, теплові, звукові, реактивні та інші ефекти [1, 3, 208, 215, 218, 229, 231, 235, 238, 239, 242, 246, 256, 262, 264, 270, 274, 277, 281, 287, 291, 293, 301, 300 – 309, 316, 318, 319, 333, 337, 341, 342, 346]. Основу цих виробів складають заряди з багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей, що включають ущільнені суміші з порошків металевих пальних (Mg, Al, Ti, Zr тощо), нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ тощо), добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену, уротропіну, метальдегиду, каніфолі, ідитоду тощо) та добавок неорганічних речовин (фториди металів (LiF , NaF , BaF_2 , SrF_2 , AlF_3) тощо). Під час зберігання, транспортування або використання ці вироби можуть піддаватись різним зовнішнім термічним впливам. Наприклад, інтенсивному нагріву при пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби або в процесі транспортування, а також термоударним впливам під час здійснення запуску та польоту виробів [2, 18, 21 – 23, 36 – 39, 53, 54, 65, 70, 71, 88, 89, 92 – 94, 97, 98, 100, 101, 103, 110, 114, 142, 148, 151, 154, 156, 188, 209, 231, 243 – 245, 247, 253, 257, 295 – 300, 321, 331]. Внаслідок цього відбувається передчасне спрацьовування зарядів сумішей, що входять до складу виробів, та прискорення процесу їх горіння в умовах замкненого об'єму при зростанні температури нагрівання та зовнішнього тиску, включно до пожежовибухонебезпечних режимів його протікання. Відбувається руйнування корпусів виробів, що супроводжується проявом різних чинників пожежі, таких як полум'я, високотемпературний струмінь продуктів згоряння, дисперговані продукти (уламки корпусів, розжарені частини зарядів, іскри тощо). У багатьох випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування

піротехнічних виробів мали катастрофічні наслідки через складнощі, що виникали при гасінні зарядів сумішей, які спалахнули. Це обумовлено тим, що процес їх горіння здійснюється за рахунок власного окиснювача без участі кисню навколишнього повітря, а температури продуктів згоряння є дуже високими (Йорданія, 2017 р.; Німеччина, 2018 р.; Ліван, 2020 р.; Індія 2024 р. Україна, 2021-2024 р. та ін.) [9, 10, 44, 57 – 64, 150, 160 – 162, 164, 189, 191 – 195, 204, 207]. Під час повномасштабного вторгнення в Україну виникла значна проблема забруднення території вибухонебезпечними предметами, такими як касетні боєприпаси, мінні загородження та піротехнічні боєприпаси, які не розірвалися. Російські окупаційні війська розкидали багато таких предметів по українських містах і селах, створюючи реальну загрозу для мирного населення. Особливо небезпечно це стає за умов термічних впливів, таких як інтенсивний нагрів та різкі зміни кліматичних умов. Забруднені вибухонебезпечними предметами території нашої держави потребують термінових заходів гуманітарного розмінування. Крім того, необхідно очистити від мін та інших небезпечних предметів акваторії річок, водойм та водосховищ, а також прибережні акваторії Азовського та Чорного морів, гідротехнічні споруди і морські порти. Як деокуповані, так і ті, що перебувають під окупацією території, включаючи райони, де точаться або точились бойові дії, потребують очищення від вибухонебезпечних предметів. Водночас пожежі, що виникають в зонах постійних обстрілів, можуть бути окремими, суцільними (включаючи вогневі шторми) та у завалах, що призводять до передачі тепла випромінюванням, теплопровідністю, конвекцією, що впливає на людей та навколишні предмети. За останні десятиліття в Україні понад два десятки разів вибухали склади боєприпасів з наявністю піротехнічних виробів. Шкоду, задану обороноздатності країни важко оцінити, матеріальні збитки обраховуються мільярдами гривень. Значних руйнувань зазнала інфраструктура та житловий фонд, загинули й зазнали серйозних травм військовослужбовці та цивільні люди.

Аналіз вказаних випадків свідчить, що займанню та подальшому пожежовибухонебезпечному руйнуванню піротехнічних виробів передують зовнішні термічні впливи, яким вони піддаються, наприклад, при пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, в умовах їх транспортування при займанні близько розташованих об'єктів, ударні термовпливи в умовах пострілу та польоту в зонах бойових дій на територіях, які піддаються артобстрілам з утворенням та розповсюдженням різних осередків з підвищеною температурою навколишнього середовища тощо.

В цілому, наведені приклади свідчать про те, що ризики ураження та загибелі людей при обігу піротехнічних виробів з зарядами розглядуваних сумішей у сучасних умовах ще високі, багато питань, які пов'язані з забезпеченням їх пожежної безпеки в умовах зовнішніх термічних дій ще не вирішені.

Тому надзвичайно важливими є методи попередження виникнення небезпечних пожежних ситуацій у разі впливу зовнішніх термічних дій на вироби. Ці методи повинні ґрунтуватись на науково обґрунтованих підходах, які дозволяють визначити критичні значення параметрів термічних дій на вироби та технологічні параметри зарядів сумішей, перевищення яких може призвести до передчасних пожежонебезпечних руйнувань виробів. Для розроблення таких методів необхідно отримати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів нагрівання оболонок зарядів сумішей за різних зовнішніх теплових потоків та тривалості їх термодії, а також процесів займання та розвитку їх горіння за різних зовнішніх умов (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски та інші чинники).

На сьогодні дослідження впливу технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнт ущільнення, діаметр заряду та матеріалу оболонки, вологість окиснювача та інші чинники) та зовнішніх умов (температура нагріву, зовнішні тиски, вологість та склад навколишнього середовища та інші чинники) на основні характеристики процесів займання та розвитку горіння (температура та склад

продуктів згоряння, швидкість горіння та вибухонебезпечні режими його розвитку та інші чинники) є обмеженими. Щодо чотирьохкомпонентних сумішей, такі дослідження взагалі відсутні.

Таким чином, розроблення наукових положень, які визначають критичні режими процесів нагрівання, займання та розвитку горіння багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів, як основи для попередження виникнення та поширення пожеж при зберіганні, транспортуванні та використанні піротехнічних виробів, є актуальною науково-технічною проблемою, вирішенню якої присвячена дана дисертація.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до Державної цільової соціальної програми забезпечення пожежної безпеки на 2011–2015 роки (розпорядження Кабінету Міністрів України від 29.12.2010 № 2348-р), згідно з «Угодою про асоціацію між Україною та Європейським Союзом, Європейським співтовариством з атомної енергії і їхніми державами-членами», що ратифікована на підставі Закону України № 1678-VII від 16.09.2014; «Стратегією розвитку системи технічного регулювання на період до 2025 року», затвердженою розпорядженням Кабінету Міністрів України від 22.09.2021 № 1145-р., а також у рамках науково-дослідної роботи, що виконувалася в Національному університеті цивільного захисту України «Моделювання маршрутів при гасінні важкодоступних осередків пожежі» (ДР № 0122U000008), в якій здобувач був виконавцем.

Мета роботи полягає у створенні науково обґрунтованих основ попередження пожежовибухонебезпечного загоряння піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей шляхом встановлення закономірностей впливу параметрів зовнішніх термічних дій на процеси їх нагріву, займання та розвитку горіння з врахуванням зміни співвідношення та дисперсності компонентів, температури нагріву та зовнішнього тиску.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні наукові завдання:

1. На основі аналізу стану проблеми обґрунтувати науковий підхід вирішення задачі пожежовибухонебезпечного загоряння піротехнічних виробів із багатокомпонентними нітратно-металізованими сумішами.
2. Запропонувати методологію проведення експериментальних та теоретичних досліджень впливу параметрів зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів сумішей на процеси їх нагріву, займання та розвитку горіння.
3. Розробити математичні моделі нагріву виробів із зарядами сумішей різної геометричної форми, якому вони піддаються в умовах зберігання, транспортування та застосування, визначати діапазони зміни критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій (теплових потоків, швидкостей обдуву потоком повітря, тривалості їх дії та інші чинники), перевищення яких призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного займання сумішей.
4. Виконати термодинамічні розрахунки залежностей температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу від співвідношення компонентів (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки органічних та неорганічних речовин) та зовнішнього тиску, контроль за рівнем яких дозволяє забезпечувати пожежовибухонебезпечні властивості сумішей при застосуванні виробів.
5. Теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зарядів сумішей, встановити механізм та розробити математичні моделі процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних дій для визначення критичних значень технологічних параметрів та зовнішніх чинників, перевищення яких приводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів розвитку горіння у вказаних умовах.
6. Провести експериментальні дослідження комплексного впливу технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності

компонентів, зволоження окиснювача, коефіцієнта ущільнення заряду суміші, його діаметра, товщини та матеріалу оболонки) та різних зовнішніх умов (підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, складу та відносної вологості оточуючого довкілля) на швидкість горіння сумішей та визначити стабільні, вибухонебезпечні режими його протікання.

7. Розробити науково обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів та технологічних параметрів сумішей, перевищення яких призводить до передчасного займання їх зарядів та пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів.

8. Впровадити розроблені методи підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зберігання, транспортування та застосування (умови пострілу та польоту) з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій.

Об'єкт дослідження - процеси нагріву, займання та розвитку горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій при впливі їх технологічних параметрів на пожежовибухонебезпеку виробів.

Предмет дослідження - визначення критичних режимів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів, що призводять до передчасного займання зарядів сумішей, вибухонебезпечного розвитку їх горіння та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

Методи досліджень. Для розв'язання поставлених завдань використовувались сучасні методи фізико-хімічного аналізу (методи кінозйомки та мікрокінозйомки, контактні та безконтактні методи вимірювання температури, методи рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального (МРСА) аналізів, методи ДТА та термогравіметричні методи, а також методи математичного та експериментально-статистичного моделювання, чисельно-аналітичні методи розв'язання задач газодинаміки, нелінійної теплопровідності, а також методи

математичної статистики для обробки експериментальних даних. Випробування виробів та дослідження процесів займання та розвитку горіння зарядів сумішей (швидкості та концентраційних меж горіння, вибухонебезпечних режимів його розвитку в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків) здійснювались на стандартному піротехнічному обладнанні. Усі розрахунки за моделями проведені з використанням комп'ютерної техніки та стандартних пакетів прикладних програм.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному.

Вперше отримано наступні наукові результати.

1. Встановлено закономірності впливу підвищених температур нагріву (до 800 K) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па) на швидкість розвитку процесу горіння багатокомпонентних піротехнічних нітратно-металізованих сумішей: збільшення температури нагріву від 293 K до 800 K та зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па для використовуваних у піротехнічному виробництві діапазону змін технологічних параметрів (співвідношення компонентів в суміші та їх дисперсності, зволоження окиснювача, коефіцієнта ущільнення заряду суміші, його діаметра, товщини та матеріалу оболонки) та різних зовнішніх умов (складу та відносної вологості оточуючого середовища) може призводити до різкого зростання швидкості горіння сумішей (більш ніж у 4...6 разів), що призводить до вибухонебезпечного розвитку процесу горіння; водночас з цим при деяких діапазонах зміни зазначених параметрів також може спостерігатися і значне зменшення швидкості горіння (більш ніж у 3...4 раза) і його стабілізація, що дозволяє шляхом регулювання цими параметрами запобігати нестійкому та вибухонебезпечному розвитку їх горіння при зовнішніх термічних діях.
2. Розроблено математичні моделі термоударної дії зовнішнього потоку повітря на заряди сумішей з металевими оболонками циліндричної та напівсферичної форми в умовах запуску та польоту піротехнічних виробів, які враховують: технологічні параметри суміші та її термомеханічні властивості; температурні залежності теплофізичних характеристик суміші (об'ємної

теплоємності, коефіцієнта теплопровідності); розподіл зовнішнього теплового потоку вздовж поверхні оболонки залежно від режиму обтікання, які дозволяють визначати критичні значення швидкостей потоку та тривалості його впливу, а також місця розташування небезпечних ділянок на поверхні оболонки, які піддаються максимальному нагріву.

3. Встановлено залежності температури продуктів згоряння сумішей, вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу від коефіцієнта надлишку окиснювача та величини добавок різних речовин при підвищених зовнішніх тисках, що дозволяє шляхом контролю їх критичних значень у технологічних процесах виготовлення зарядів сумішей забезпечувати пожежобезпечні властивості зарядів при застосуванні виробів.

4. Розроблено математичні моделі процесу горіння багатокомпонентних ущільнених сумішей із порошків металізованих горючих, нітратовмісних окиснювачів та добавок різних речовин (органічних та неорганічних) в умовах зовнішніх термічних дій, у яких враховуються: кінетичні характеристики процесів термічного розкладання окиснювачів та добавок речовин; закономірності процесів передполум'яного окиснення та розвитку горіння частинок металу в продуктах розкладання; термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату, що дозволяє визначати критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей для різних значень технологічних параметрів і зовнішніх термічних дій, контроль за перевищенням яких запобігає вибухонебезпечному розвитку горіння сумішей та пожежонебезпечному руйнуванню виробів.

5. На отриманій базі теоретично-експериментальних досліджень розроблено методи визначення допустимих діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних дій (теплових потоків і швидкостей обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання, часів їх дії), а також технологічних параметрів зарядів сумішей, що дозволяє запобігати передчасному пожежовибухонебезпечному руйнуванню виробів.

Удосконалено, набуло подальшого розвитку.

1. Математичні моделі зовнішнього нагріву нерухомих зарядів сумішей різної геометричної форми та розмірів (плоско-паралельні пластини та пластини подвійної кривизни, циліндричні стрижні та напівсферичні елементи) у частині врахування температурних залежностей їх теплофізичних характеристик, що дозволяє більш точно визначати критичні значення зовнішніх теплових потоків та часів їх впливу для різних значень технологічних параметрів.
2. Уявлення про механізм горіння піротехнічних багатокомпонентних сумішей з порошків металевих пальних, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин, зокрема встановлено, що процес горіння у першому наближенні є стаціонарним, одномірним та протікає у наступних трьох найхарактерніших зонах: конденсованій фазі (к-фазі) вихідної суміші, що складається з прогрітого шару, де можна знехтувати хімічними перетвореннями, та реакційного шару, у якому тверда суміш перетворюється у газ, що містить частинки металу, відбувається розкладання окиснювача та добавок органічних речовин (при цьому неорганічні речовини не розкладаються, тобто є інертними) у вигляді розплаву зі значним поглинанням тепла та енергійне окиснення частинок металу у продуктах розкладання; поверхні горіння суміші, на якій тверда суміш втрачає властивості суцільного конденсованого середовища, а частинки металу, що спалахнули, переносяться потоком продуктів розкладання у зону полум'я; газовій фазі (г-фазі – зоні тепловиділення у полум'ї), у якій дисперговані частинки металу згоряють у дифузійному режимі у потоці продуктів розкладання окиснювача та добавок речовин, утворюючи продукти згоряння, а тепло, що виділяється шляхом теплопровідності та радіації передається у к-фазу, що дозволило розробити адекватні математичні моделі процесу горіння зарядів сумішей при зовнішніх термічних діях для визначення вибухонебезпечних режимів його розвитку у вказаних умовах.

Практичне значення отриманих результатів. Результати дисертаційного дослідження становлять наукову основу для розробки, технічної реалізації та впровадження у виробництво технологічних рекомендацій для зниження ймовірності пожежонебезпечних руйнувань виробів в умовах їх зберігання та транспортування з урахуванням впливу зовнішніх термічних дій та зменшення кількості передчасних вибухонебезпечних руйнувань виробів під час їхнього застосування в умовах пострілу та польоту.

Практична цінність отриманих результатів полягає у наступному:

- розроблено науково обґрунтовані методи, які дозволяють попередити передчасне займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечні руйнування виробів в умовах зовнішніх термічних впливів: метод визначення та контролю критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів (теплових потоків, швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання та тривалості їх дії) на заряди сумішей та місця розташування на поверхні їх металевих оболонок, у яких відбувається максимальний нагрів оболонок; метод визначення та контролю вибухонебезпечних режимів розвитку горіння сумішей за умов підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках під металевими оболонками їх зарядів в умовах термоударних зовнішніх впливів;
- створено науково-технічну базу експериментальних даних для визначення закономірностей впливу широкого класу технологічних параметрів сумішей (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та природи добавки органічної та неорганічної речовини, вологості окиснювача, властивості та дисперсності металевого пального, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметру їх зразків, матеріалу та товщини оболонки, складу та вологості навколишнього середовища тощо) на швидкість розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо), яка може використовуватись у піротехнічній промисловості, а також у різних галузях хімічного машинобудування.

Впровадження результатів досліджень. Результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також розроблені методи знайшли практичне використання та впровадження (підтверджено актами впровадження) в практичну діяльність ДСНС України та підприємств і організацій України (Головне управління ДСНС України у м. Київ (акт впровадження від 02.05.2024 р.), Інститут державного управління та наукових досліджень з цивільного захисту (ІДУНДЦЗ) ДСНС України (акт впровадження від 27.02.2024 р.), Міжрегіональний центр Гуманітарного розмінування та швидкого реагування ДСНС України (акт впровадження від 22.02.2024 р.), ДП «Науково-дослідний інститут «Квант» (акт впровадження від 30.01.2024 р.), ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» (акт впровадження від 26.01.2024 р.), НВПІ «Спаринг-Віст Центр» (м. Львів) (акт впровадження від 24.01.2024 р.).

Впровадження засобів контролю та технологічних рекомендацій дозволило: знизити ймовірність пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах їхнього зберігання та транспортування за умов зовнішніх термічних дій у 1,5...2,5 раз; попереджати передчасні вибухонебезпечні руйнування виробів під час пострілу та польоту; сформулювати пропозиції щодо внесення змін та доповнень до національних стандартів України щодо піротехнічних виробів побутового призначення.

Отримані результати знайшли застосування в освітньому процесі Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС України за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього рівня «бакалавр», «магістр», «доктор філософії», що дає змогу підвищити ефективність навчального процесу та сприяє досягненню заявлених в освітніх програмах цілей та програмних результатів навчання (акт впровадження від 30.04.2024 р.).

Обґрунтування та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджується: результатами систематизації, аналізу та узагальнення даних значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних літературних джерел; відповідністю обраних сучасних фізико-хімічних методів досліджень; великим обсягом експериментального матеріалу, який отримано з використанням стандартного піротехнічного обладнання та сучасних засобів вимірювальної техніки; коректним використанням математичного та експериментально-статистичного моделювання процесів нагріву, загоряння та розвитку горіння зарядів сумішей на основі системи рівнянь газової динаміки, тепло- та масообміну та хімічної кінетики, методів регресійного та кореляційного аналізів, а також чисельно-аналітичних методів; задовільною кореляцією результатів теоретичних та експериментальних досліджень, а також апробацією та практичним впровадженням результатів досліджень.

Особистий внесок здобувача полягає в участі у формулюванні наукової проблеми у сфері пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей, наукових положень, самостійному визначенні мети та завдань дослідження, об'єкту та предмету дослідження, у систематизації та аналізі вітчизняних та закордонних досліджень, розробленні теоретичних розділів дисертації, удосконаленні методів та методик досліджень, проведенні експериментальних досліджень, а також у математичній обробці результатів, формулюванні висновків. Дисертація є самостійною роботою автора. Експериментальні дослідження та впровадження результатів досліджень виконані спільно зі співавторами публікацій. Усі положення, які винесені на захист, та результати досліджень наведено в роботах [4 – 8, 45, 46, 145, 158, 159, 166 – 168, 170 – 176, 178 – 182, 183 – 185, 196, 198, 200, 221, 223, 266, 267, 268, 272], з яких роботи [166 – 168, 173 – 175, 180] опубліковано здобувачем самостійно.

У наукових роботах, що опубліковано у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає у наступному. У [268] проведено термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей, вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу для різних значень технологічних параметрів та зовнішніх умов, що дозволяє шляхом контролю за їх рівнем підвищувати пожежовибухонебезпечні властивості сумішей при застосуванні виробів. У [272] досліджено вплив підвищених температур нагріву на новий антипірен-затверджувач для епоксидних смол, встановлена їх термостійкість та здатність до самозгасання в умовах горіння. У [267] встановлено механізм горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій, згідно якого процес горіння протікає у трьох просторово розділених зонах: у к-фазі, на поверхні горіння та у зоні полум'я. У [221] здобувачем встановлено, що вимушений зовнішній нагрів зарядів піротехнічних сумішей призводить до термічного розкладання нітратовісного окиснювача та добавок органічних речовин у к-фазі суміші, неорганічних речовин – у зоні полум'я, високотемпературного окиснення частинок металевого пального у газоподібних продуктах розкладання, їх займання та горіння у замкненому об'ємі при зростанні температури нагріву та зовнішньому тиску, що призводить до прискорення процесу горіння заряду суміші та переходу його у вибух з подальшими пожежонебезпечними для навколишніх об'єктів (дерев'яні будови, паливно-мастильні матеріали та ін. легкозаймисті матеріали) руйнуваннями виробів в результаті утворення високотемпературних продуктів згоряння, конвективного та радіаційного нагріву та ін., а також сформульовано науково-технічну проблему та визначено шляхи її вирішення. У [223] дослідження умови переходу від просторово розділеного протікання процесу горіння сумішей до його об'ємного вибухонебезпечного розвитку. У [178] визначено закономірності процесу горіння частинок цирконію у продуктах розкладання піротехнічних сумішей на його основі. У [185] досліджено процеси займання

частинок металевих палих у продуктах розкладання сумішей. У [179] розроблено математичні моделі процесу горіння піротехнічних чотирьохкомпонентних сумішей металеве палине + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовин, що дозволяють розраховувати залежності швидкості розвитку горіння сумішей від технологічних параметрів з урахуванням параметрів зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків). У [182] експериментально визначено закономірності процесу горіння частинок металевого пального (частинки магнію, алюмінію) у продуктах розкладання сумішей. У [176] проведено експериментальні дослідження визначення ступеня впливу різних чинників (вологості окиснювача, діаметра заряду суміші, матеріалу його оболонки, складу навколишнього середовища та ін.) на швидкість розвитку процесу горіння металізованих сумішей на основі кисневмісних окиснювачів. У [181] розроблено математичні моделі та методи розрахунку процесів нагрівання поверхні виробів з зарядами сумішей різної геометричної форми, яким вони піддаються в умовах зберігання та транспортування. У [171] експериментально досліджено вплив величини та природи добавок неорганічних речовин (фторидів металів, оксидів металів та ін.), що надають каталітичний або інгібуючий вплив на процес горіння сумішей з врахуванням підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. У [266] розроблено розрахункові методи визначення критичних режимів розвитку процесу горіння суміші в умовах зовнішніх термічних дій для різних значень технологічних параметрів, що призводять до нестабільного вибухонебезпечного його протікання. У [7] досліджено можливості гасіння легко-летючих речовин, що спалахують в результаті радіаційного нагріву. У [5] досліджено вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність аерозольно-газових сумішей для локалізації та гасіння різних осередків пожежі, що виникли в результаті інтенсивного нагріву. У [45] досліджено вплив підвищених температур нагріву на спалахування газових сумішей та розглянуто застосування газо-аерозольних порошків вогнегасних сумішей для

локалізації осередків пожежі. У [6] розглянуто запобігання займання газових сумішей в результаті конвективного нагріву комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин. У [8] розроблено метод гасіння спиртів, що спалахнули в результаті високотемпературного нагріву, вогнегасним аерозолем. У [145] представлено систематизацію та аналіз сучасних термодинамічних методів розрахунку температури та складу продуктів згоряння різних горючих систем, включаючи високометалізовані піротехнічні суміші з врахуванням їх багатокomпонентності та фазової нерівноважності продуктів згоряння. У [183] на базі математичних та експериментально-статистичних моделей нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено розрахункові методи визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів та технологічних параметрів зарядів сумішей для попередження передчасного пожежовибухонебезпечного руйнування виробів. У [184] розроблено експериментально-статистичні моделі нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено базу даних з визначення впливу технологічних параметрів сумішей на швидкість розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів. У [172] розроблено математичну модель зовнішнього радіаційно-конвективного нагріву зарядів сумішей в умовах транспортування та визначено критичні значення теплових потоків та часів їх дії, перевищення яких призводить до передчасного займання сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів. У [159] встановлено критичні значення параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхні металевих оболонок зарядів сумішей різної геометричної форми у контексті їх практичного використання. У [46] досліджено процеси термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) в умовах підвищених температур нагріву, які притаманні к-фазі суміші при її згоранні, та визначено кінетичні характеристики (передекспоненціальний множник, енергія активації). У [158] розроблено методи ідентифікування пожежонебезпечних властивостей речовин та матеріалів в умовах зовнішніх

термічних дій. У [198] представлено аналіз можливих займань летючих речовин на модульних автозаправних пунктах та станціях в умовах зовнішнього нагріву. У [200] досліджено вплив граничних значень концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі на спрацювання системи. У [4] розроблено методи визначення граничних значень концентрацій суміші горючих газів та легко-летючих речовин при перевищенні яких відбувається вибухонебезпечні спрацьовування систем на їх основі. У [170] досліджено способи підвищення надійності та пожежної безпеки культових споруд при підвищених температурах нагріву. У [196] досліджено застосування у системі протипожежного захисту протидимових завіс, що знижують рівень зовнішніх теплових дій різних осередків пожежі на об'єкти.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації представлені на XIII, XV Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій» (м. Черкаси, 2022, 2024 р.р.); 4th International Scientific and Practical Internet Conference (Дніпро, Україна, 2023 р.); X, XI, XII, XIII, XIV Всеукраїнських науково-практичних конференціях з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист» (м. Черкаси, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024 р.р.); Всеукраїнських науково-практичних конференціях курсантів та студентів «Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених» (м. Черкаси, 2020, 2022 р.р.).

Публікації. Основні положення й наукові результати дисертації викладено в 37 опублікованих працях, серед яких: 5 статей, проіндексованих у базах даних «Web of Science Core Collection» та / або «Scopus»; 17 статей, що входять до переліку наукових фахових видань України; 3 статті додатково відображають наукові результати дисертації; 1 монографія; 11 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, змісту, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (346 найменувань) та 2 додатків. Загальний обсяг роботи становить 438 сторінок

друкованого тексту, з них обсяг основного тексту – 307 сторінок, 152 рисунки, 50 таблиць.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТАНУ ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ЙОГО ВИРІШЕННЯ

1.1. Використання багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей у піротехнічних виробках загальнопромислового та спеціального призначення

Піротехнічні багатокомпонентні нітратно-металізовані суміші на основі порошків металевих пальних (Mg, Al, сплав AM, Ti, Zr тощо) нітратовмісних окиснювачів (нітратів лужних та лужноземельних металів тощо), добавок органічних та неорганічних речовин при спалюванні (або вибуху) дають тепловий, світловий, димовий, звуковий або реактивний ефекти, які широко використовуються у різних галузях промислового виробництва та у військовій техніці [211, 220, 225, 234, 236, 237, 240, 241, 248, 252, 254, 255, 261, 263, 268, 271 – 273, 279, 284, 292, 302 – 305, 310, 314, 315, 324, 329, 330, 332, 334, 336, 339, 345]. Нижче на основі систематизації та аналізу даних із монографій, статей та наукових робіт вітчизняного та зарубіжного друку [34, 35, 42, 65, 68, 97, 144, 145, 188, 202, 210] наводяться основні характеристики сумішей на основі найбільш широко використовуваних нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) (табл. 1.1 – 1.4).

Суміші на основі нітрату натрію (NaNO_3). Високий вміст активного кисню у нітраті натрію, а також наявність цінних фізико-хімічних властивостей, дешевизна та вибухобезпека спричинено тим, що він широко використовується у пороховій та піротехнічній промисловості (табл.1.1).

Найбільш широко відомі освітлювальні піротехнічні суміші на його основі, які застосовуються для спорядження патронів для ручних ракетниць, освітлювальних снарядів та бомб, а також для виготовлення піротехнічних факелів. Використання нітрату натрію у якості окиснювача забезпечує високі світлотехнічні характеристики освітлювальних засобів полум'я.

Нітрат натрію входить у рецептуру сигнальних сумішей білого та жовтого вогню, а також у трасуючі суміші. Суміші на основі нітрату натрію застосовуються в якості інфрачервоних випромінювачів у системах

слідкування за об'єктами ракетно-космічної техніки та для калібрування вимірювальних засобів та оптичних систем.

Нітрат натрію використовується у піротехнічних високоазотних газогенераторних сумішах, входить у рецептуру чорного пороху та спалахувальних сумішей.

Він слугує високоефективним окиснювачем у твердих піротехнічних паливах для ракетних двигунів різних типів. Крім того, нітрат натрію може використовуватись як окиснювач у сумішевих ракетних твердих паливах. Відомо застосування нітрату натрію в якості одного з компонентів для металізованих рідино-в'язких вогневих сумішей.

Таблиця 1.1

Характеристики сумішей на основі NaNO_3

Призначення	Рецептура	Масова частка, %	Характеристики системи
1	2	3	4
Освітлювальні суміші	NaNO_3 Mg Ламінак	37,5 58,0 4,5	Піротехнічні суміші США для факела Mk24, освітлювального снаряда M30 1A2 калібром $8,1 \cdot 10^{-2}$ м, освітлювального снаряда M3 14 для гаубиць калібром 0,105 м
	NaNO_3 Mg Ламінак	45,5 45,5 9,0	
	NaNO_3 Mg Ламінак	39,0 53,0 8,0	
	NaNO_3 Mg Ламінак	36,0 55,0 9,0	
	NaNO_3 Mg Монтанвіск CaC_2O_4	56,0 29,0 6,0 9,0	Німецький освітлювальний патрон калібром $2,6 \cdot 10^{-2}$ м
	NaNO_3 Mg Монтанвіск $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	50,0 30,0 10,0 10,0	

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Освітлювальні суміші	NaNO ₃ Mg Поліефірні масла Полівінілхлорид	42,0 48,0 8,0 2,0	Піротехнічні освітлювальні суміші, США
	NaNO ₃ Mg Поліефірна смола	39,0 52,0 9,0	
	NaNO ₃ Mg Суміш епоксидної та полігліколевої смола	28 – 40 42 – 62	Освітлювальна суміш
	NaNO ₃ Mg Полісилоксан Каталізатор отвердження	28 – 38 54 – 62 3 – 15 0,3 – 1,5	Самоотверджуюча суміш
	NaNO ₃ Al – Mg CaSO ₄ ·0,5H ₂ O H ₂ O CaCO ₃	11,0 41,0 32,0 1,0 15,0	Німецькі освітлювальні суміші
Освітлювана суміш	NaNO ₃ Mg марки “Гріс” CaSO ₄ ·0,5H ₂ O H ₂ O	13,0 40,0 40,0 7,0	Німецькі освітлювальні суміші
Сигнальна суміш	NaNO ₃ Mg Полівінілхлорид	56,0 17,0 27,0	Німецька суміш жовтого вогню, зірочки $2,2 \cdot 10^{-2}$ м, сила світла $1,1 \cdot 10^4$ св
Трасуюча суміш	NaNO ₃ Mg Зв’язувальні на основі нітроклітковини	36 – 45 54 – 65 2,0	Піротехнічна суміш

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Газогенераторна суміш	NH_4NO_3 NaNO_3 NH_4Cl $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	7,2 16,0 4,0 8,0	Газогенераторна суміш США
Мітальна суміш	NaNO_3 Деревне вугілля Сірка	72,0 16,0 12,0	Чорний порох США
Спалахувальна суміш	NaNO_3 Цукор Деревне вугілля	47,0 47,0 6,0	Спалахувальна суміш США
Запалювальна суміш	NaNO_3 Mg Сплав Al – Mg 50/50 Бензин Брайтсток Синт. каучук S_2Cl_2	7,0 30,0 10,0 37,0 10,0 6,0 0,2	Металізована рідко-в'язка запалювальна суміш РТ – 3, США
Паливо для РДТТ	NaNO_3 Пикрат амонію Фенолформальдегідна смола	45,0 45,0 10,0	Паливо, тип ЕУ А218В, густина 1680 – 1800 кг/м ³ , питомий імпульс 1568 – 2744 Н·с/кг
	NaNO_3 Пикрат амонію Бурамінова резина Пластик	46,6 46,6 5,2 1,6	Паливо, тип ЕУ А480, густина 1800 кг/м ³ , питомий імпульс 1764 Н·с/кг

Суміші на основі нітрату калію (KNO_3). Нітрат калію (калієва селітра) KNO_3 належить до окиснювачів, які широко використовуються у піротехніці (табл. 1.2). Високий вміст вільного кисню, низька гігроскопічність і достатня стійкість до механічних впливів, дозволяють застосовувати цей окиснювач із низкою горючих як металів, так і неметалів. При термічному розкладанні KNO_3 та горінні сумішей на його основі утворюється значна кількість конденсованих продуктів.

Найбільш часто нітрат калію застосовують для виготовлення димних порохів у поєднанні з такими пальними, як сірка та деревне вугілля.

Димний порох використовують для спорядження дистанційних трубок, для виготовлення стовпчиків, що служать для передачі вогню вишибному заряду у шрапнелях, як вишибний снаряд у шрапнелях, запалювальних і освітлювальних снарядах, для виготовлення сповільнювачів і підсилювачів променю полум'я у трубках та підричниках; для виготовлення порохових коржів у капсульних втулках, для виготовлення займистих РДТП, для виготовлення вогнепровідного шнура, а також у мисливській зброї.

Залежно від призначення існує кілька сортів димного пороху – рушничний (ДРП № 1, 2, 3), крупнозернистий (КЗДП), трубковий, шнуровий, призматичний, кубічний, мисливський.

На основі KNO_3 створюють піротехнічні займисті суміші для РДТП, що мають високу температуру і високий вміст конденсованої фази. Ці суміші, що містять металеве пальне (наприклад, бір або цирконій), пресуються у таблетки певної форми, які потім розміщуються у камері РДТП у вигляді спалахувачів кошикового або пірогенного типу. Готують також спалахувальні суміші для запалення димових та інших піротехнічних сумішей.

Відомі рецептури сумішевих твердих ракетних палив на основі KNO_3 , перевагою яких є, поряд з досить високим питомим імпульсом ($1960 \text{ Н}\cdot\text{с/кг}$), низька температура продуктів згоряння (2023 К), що дозволяє забезпечити довговічність елементів двигуна.

Калієву селітру застосовують також як окиснювач у твердих піротехнічних паливах для ПВД, у металізованих вогнесумішах і як компонент ініціюючої суміші для піропатронів.

Таблиця 1.2

Характеристики сумішей на основі KNO_3

Призначення	Вид суміші, марка складу	Компоненти	Масова частка, %		Функціональні характеристики суміші
1	2	3	4		5
Димний (чорний) порох	Американські склади	KNO_3 Сірка Деревне вугілля	74 10,4 15,6	70 16 14	Суміш № 1 – стандартний чорний військовий порох; його часто вводять у сірникові склади. Суміш № 2 застосовується у сповільнювачах
	Трубковий порох для дистанційних трубок	KNO_3 Сірка Деревне вугілля	73,5 – 76,5 8,0 – 11 13,5 – 16,5		Густина порошу 1650 – 1900 кг/м ³ , насипна вага 800 – 1000 кг/м ³ , теплота горіння $2,97 \cdot 10^6$ – $3,01 \cdot 10^6$ Дж/кг, питомий об'єм газоподібних продуктів 0,25 м ³ /кг, вміст газоподібних продуктів 44 %

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4		5
Димний (чорний) порох	Безсірковий димний порох	KNO_3 Деревне вугілля	80 20		—
	Шнуровий димний порох	KNO_3 Сірка Деревне вугілля	80 10 10	78 10 12	Для виготовлення вогнепровідних шнурів
Спалахувальні суміші	Спалахувальні суміші для РДТП	KNO_3 Бор (аморфн.) Полімеризуюча смола	71 24 5	75 25 —	Склади пресуються у таблетки. Теплота згоряння суміші № 2 $6,3 \cdot 10^6$ Дж/кг. Суміш № 2 застосовується також для спорядження піропатронів
	Спалахувальна суміш для димоутворюючих сумішей	KNO_3 Деревне вугілля Ідитол Mg	75 15 10 —	75 — 10 15	—
	Спалахувальна суміш для трасерів	KNO_3 Чорний порох Zr	12 75 13	48 — 52	—
	Тверде паливо для РДТП	Пикрат амонію KNO_3 Стеарат кальцію Етил-целюлоза	54,6 36,4 3,6 5,4		Густина 1770 кг/м^3 , пит. імпульс $1960 \text{ Н} \cdot \text{с/кг}$, $T = 2023 \text{ К}$,

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4				5
Спалахувальні суміші	Тверді палива для ПВРД	KNO_3 Al Mg CuSO_4 B Сера Вугілля Нітро- целюлоза	25 65 — 10 — — — —	21,5 25 30 8,5 10 5 — —	25 45 — 10 20 — — —	10 20 — — 5 — 45 20	Густина палив відповідно 1650, 1250, 1330, 1450 кг/м ³ . Теплотворна здатність $1,9 \cdot 10^7$, $2,01 \cdot 10^7$, $2,2 \cdot 10^7$, $2,8 \cdot 10^7$ Дж/кг
	Запалювальна суміш	KNO_3 Si Al Деревне вугілля Fe_2O_3		35 26 13 4 22			Використовується без застосування або із застосуванням нітроцелюлозної зв'язки. Може використовуватись для ініціювання димових сумішей
	Склад для імітації хмар при натурних кінозйомках	KNO_3 Al и Mg		30 70			Хмара, що імітується, за кутовий величині і густина не відрізняється від літніх купових хмар невеликого розміру
	Суміш для спорядження запальних снарядів та авіабомб	KNO_3 Al Деревне вугілля		65 26 9			—

Суміші на основі нітрату барію ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). Нітрат барію $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ є одним із найбільш поширених окиснювачів, що використовуються в піротехнічних сумішах різного призначення (табл. 1.3). Дещо менша кількість вільного кисню порівняно з іншими нітратами компенсується такими цінними якостями, як надзвичайно низька гігроскопічність (одна з найнижчих для неорганічних окиснювачів), стабільність фізико-хімічних характеристик, низька чутливість до механічних впливів – тертя та удару.

При горінні подвійних стехіометричних сумішей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з Mg або Al утворюється незначна кількість газоподібних продуктів згоряння (7 – 8 % маси продуктів згоряння). Теплота горіння цих сумішей $5,9 \cdot 10^6$ – $7,1 \cdot 10^6$ Дж/кг. Конденсовані продукти згоряння мають температуру 2273 – 3273 К.

Завдяки своїм властивостям, нітрат барію знаходить застосування в освітлювальних і спалахувальних сумішах.

Присутність сполук барію у полум'ї забезпечує йому характерне жовто-зелене забарвлення, що робить $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ корисним у сигнальних і трасуючих складах.

Крім того, нітрат барію використовується у складі різних ініціюючих сумішей, а також у піротехнічних джерелах газу високого тиску.

Таблиця 1.3

Характеристики сумішей на основі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Призначення	Вид суміші	Компоненти	Масова частка, %		Застосування
1	2	3	4		5
Освітлювальні суміші	—	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	76	61	—
		Al-пудра	10	22	
		Al-порошок	8	—	
		Касторове масло	2	—	
		Сірка	4	13	
		BaF_2	—	4	

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4		5
Освітлювальні суміші	—	Ba(NO ₃) ₂ Al-пудра Al-порошок Шелак	68 14 14 4		Застосовується у освітлювальних патронах
	—	Ba(NO ₃) ₂ Al Оліфа Порохова м'якоть	80 15 6 (понад 100 %) 5		Освітлювальні снаряди Погребнякова
	—	Ba(NO ₃) ₂ Al-пудра Al-порошок Вазелін Сірка Декстрин	76 8 10 2 4 —	61 28,6 — — 11,4 2,8	Авіабомби, що світяться (САБ)
	—	Ba(NO ₃) ₂ Al Na ₂ C ₂ O ₄ Сірка	55 17 17 11		Освітлювальні патрони
	—	Ba(NO ₃) ₂ Mg Шелак	66 30 4		Англійські освітлювальні артснаряди
	—	Ba(NO ₃) ₂ Mg Al – Mg Кріоліт Трикрезилфосфат	60 8 22 7 3		Авіаційні підкрилові посадкові смолоскипи
	—	Ba(NO ₃) ₂ Mg Al Льняне (касторове масло) Na ₂ C ₂ O ₄ Парафін	44 36 4 1 12,5 2,5	57 28,5 6,5 — — 8	Американські освітлювальні суміші

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4					5
Освітлювальні суміші	—	Ba(NO ₃) ₂ KNO ₃ Al BaF ₂ Сера	56 11 19 6 8					Німецька освітлювальна суміш часів Другої світової війни
	—	Ba(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂ KNO ₃ Al Mg Льняне масло Парафін Асфальт	55 5 — 15 17 3 — 5	38 7 — — 52 3 — —	38,3 — 25,2 — 26,9 2,9 6,7 —	Американські освітлювальні суміші		
Фотоосвітлювальні суміші	—	Ba(NO ₃) ₂ KClO ₄ Al-пудра	30 30 40					Порошкоподібна фотосуміш із надлишком металу (стандартний склад військового призначення)
	—	Ba(NO ₃) ₂ Сплав Al – Mg (50/50)	54,5 45,5					—
	—	Ba(NO ₃) ₂ Al-пудра Al-порошок	60 10 30					Суміш для світлового маркера
Сигнальні суміші	Суміші зеленого вогню	Ba(NO ₃) ₂ Mg C ₆ Cl ₆ Льняне масло Полівінілхлорид Cu- тирса CuO Гильсоніт Нафта KClO ₄	45 26 7 — — — 2 2 2 16	66 15 15 — — 2 — — —	59 16 21 2 — 2 — —	40 28 30 2 — — — —	59 19 — — 22 — — —	Сигнальні зірки та патрони

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Сигнальні суміші	Суміш жовтого вогню	Mg Гильсоніт Ba(NO ₃) ₂ Na ₂ C ₂ O ₄ KClO ₄ C ₆ Cl ₆ Нафта	26 2 29 13 23 5 2	Сигнальні зірки
Трасувальні суміші	Суміш зеленого вогню	Ba(NO ₃) ₂ Mg Гильсоніт C ₆ Cl ₆ Cu-порошок KClO ₄	16 48 3 6 2 25	—
	Суміші білого вогню	Ba(NO ₃) ₂ Mg Фенол-формальдегідна смола	60 50 – 65 39 34 25 – 35 44 6 10 – 15 6 3 8	Трасувальні суміші для артснарядів та куль
	Суміш жовтого вогню	Ba(NO ₃) ₂ Mg Сполучне – смола Na ₃ AlF ₆	50,7 23 0,9 25,4	—
	Суміш жовтого вогню	Ba(NO ₃) ₂ Mg Сполучне – смола Na ₃ AlF ₆	50,7 23 0,9 25,4	—
Запалювальні суміші	УМ – 11	Ba(NO ₃) ₂ Al/Mg 50/50	50 50	Суміші для малокаліберних запалювальних куль та снарядів
	УМ – 21А	Ba(NO ₃) ₂ Резинат Са Al/Mg 50/50 Асфальтит	48 3 48 1	
	УМ – 28	Ba(NO ₃) ₂ KClO ₄ Al/Mg 50/50	40 10 50	
	УМ – 69	Ba(NO ₃) ₂ Fe ₂ O ₃ Al/Mg 50/50	40 10 50	

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Запалювальні суміші	УМ – 112	Ba(NO ₃) ₂ Al/Mg 50/50 W-порошок	50 45 5	Суміші для малокаліберних запалювальних куль та снарядів
	УМ – 142	Ba(NO ₃) ₂ Al/Mg 50/50 Асфальтит Графіт	48 46 5 1	
	–	Ba(NO ₃) ₂ Al 1, 3, 5-тринитробензол	18 50 32	
	–	Ba(NO ₃) ₂ Mg Al	55 38 7	
	Суміш для запалювальних авіабомб (ЗАБ)	Fe ₃ O ₄ Ba(NO ₃) ₂ Al	50 26 24	Теплота горіння суміші 4,6·10 ⁶ Дж/кг, кількість газоподібних продуктів горіння 2,5 ваг. %
	Суміш для запалювальних снарядів	Fe ₃ O ₄ Al Ba(NO ₃) ₂ KNO ₃ Mg Сполучні	21 13 44 6 12 4	Термітно-запалювальні суміші
	Терміт із сполучними	Fe ₃ O ₄ Al Ba(NO ₃) ₂ Сера Касторове масло	61 23 15 0,7 0,3	
	–	Fe ₃ O ₄ Ba(NO ₃) ₂ Al Сера	44 52 60 29 29 15 25 17 20 2 2 1	

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4				5
Ініціюючі суміші	Капсульні суміші	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Силіцид кальцію PbO_2 Феросиліцій Стифнат свинцю Тетразен Сірчиста сурма Al Zr	38,5 — — 10 38,5 3 10 — —	31,0 — 10,3 — 35,0 3,1 10,3 — 10,3	35 20 5 — 40 — — — —	74 — — — 11 2 8 5 —	Продукти згоряння капсульних сумішей на основі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ мають значно менший корозійний вплив на ствол зброї, ніж продукти згоряння складів на основі хлоратів
	Ініціюючі суміші для піропатронів	Zr Al $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Тетранітрат пентаеритрит (ТЕН)	10 40 50 —		33,3 — 33,3 33,3	—	
	Запали ударної дії	Сульфід сурми Гримуча ртуть $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Перекис свинцю Свинцева сіль стифнинової кислоти Тетразен Карбонат барію Скляний порошок	10 — 25 — 60 5 — —	25 40 25 — — — 6 4	15 25 25 35 — — — —	—	
Газогенеруючі суміші	Джерело газу високого тиску	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Азид свинцю В		64 27,2 8,8			Суміш типу чорного пороху зі стабільними характеристиками в широкому інтервалі температур при використанні в невеликих пристроях

Продовження таблиці 1.3

1	2	3	4	5
Спалахувальні суміші	Спалахувальна суміш для фальшфейера	BaO_2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Mg Ідитол	48 30 13 9	—
Сигнальні суміші	Мерехтлива суміш білого вогню для сигналів та феєрверків	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Порошок Al/Mg Ідитол (понад 100 %)	75 25 до 2	Для зірки діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м інтервал між спалахами 1,3 с, тривалість спалаху 0,12 с, питома сила світла $2,7 \cdot 10^6$ св/кг
	Мерехтлива суміш зеленого вогню для сигналів та феєрверків	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Порошок Al/Mg Пудра мідна Ідитол (св. 100 %)	70 – 75 12 – 18 8 – 12 до 2	Для зірки діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м інтервал між спалахами 0,95 с, тривалість спалаху 0,24 с, питома сила світла $1,5 \cdot 10^6$ св/кг
	Мерехтлива суміш жовтого вогню для сигналів та феєрверків	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Порошок Al/Mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	65 – 75 20 – 30 2 – 8	Для зірки діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м інтервал між спалахами 1,0 с, тривалість спалаху 0,2 с, питома сила світла $1,7 \cdot 10^6$ св/кг

Суміші на основі нітрату стронцію ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). Нітрат стронцію вирізняється значним запасом вільного кисню, високою стійкістю до

механічних впливів, хоча й має дещо більшу гігроскопічність порівняно з нітратом барію.

Застосовується, головним чином, у сигнальних і трасуючих сумішах червоного вогню, що обумовлено властивістю з'єднань стронцію фарбувати полум'я у помаранчево-червоний колір), і іноді – у сумішах білого та червоного вогню (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Характеристики сумішей на основі $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Призначення	Вид суміші	Компоненти	Масова частка, %			Застосування
1	2	3	4			5
Сигнальні суміші	Суміш червоного вогню	Sr(NO ₃) ₂ KClO ₄ Сера Жир (віск) Тирса дерев'яна	74 6 10 2 – 6 8 – 4			Залізничний сигнал
	Суміш червоного вогню	Sr(NO ₃) ₂ Mg KClO ₄ Гексахлорбензол Асфальт	30 40 20 5 5			—
	Суміш червоного вогню	Sr(NO ₃) ₂ Гильсоніт Нафта C ₆ Cl ₆ KClO ₄ Mg	34 2 2 4 29 29	41 8 — 6 22 23	Суміші для сигнальних зірок та патронів	
	Суміші червоного вогню	Sr(NO ₃) ₂ Mg Полівінілхлорид Моностирол	57 23 20 —	52 20 15 13	55 30 15 —	Зірки із суміші № 1 діаметром 2,2·10 ⁻² м дають силу світла 10 ⁴ св

Продовження таблиці 1.4

1	2	3	4								5
Трасувальні суміші	Суміші червоного вогню	Sr(NO ₃) ₂	33,3	55	52	60	56	64,7	62	Швидкість горіння суміші № 4 3,1 м/с, питома світлосума 4,6·10 ⁶ св·с/кг	
		Mg	26,7	28	26	30	–	17,6	22		
		Полівінілхлорид	–	17	16	–	7	5,9	8		
		SrO ₂	26,7	–	4	–	–	–	–		
		SrC ₂ O ₄	5,0	–	–	–	–	–	–		
		Резинат Са	8,3	–	–	10	–	–	6		
		Сполучна – смола	–	–	2	–	–	–	–		
		Сплав Al – Mg	–	–	–	–	37	–	2		
		SrF ₂	–	–	–	–	–	5,9	–		
Хлоркаучук	–	–	–	–	–	5,9	–				
Суміш білого вогню	Sr(NO ₃) ₂	32								Суміш для артснарядів	
	Mg	35									
	Резинат Са BaO ₂	2 31									
Суміш жовтого вогню	Sr(NO ₃) ₂	40								Суміш для артснарядів	
	Mg	33									
	Na ₂ C ₂ O ₄ Сполучне – формальдегідна смола	17 10									
Сигнальні суміші	Суміші червоного вогню для морських фальшфейерів	Sr(NO ₃) ₂	54								Видимість сигналу 5 миль. Час горіння 70 – 75 с, сила світла – до 3·10 ⁴ св
		Mg	30								
		Полівінілхлорид	10								
		Гліцериновий ефір каніфолі (ефір гарпіуса)	5,0								
		Масло індустріальне									

Продовження таблиці 1.4

1	2	3	4	5
Сигнальні суміші	Мерехтлива суміш червоного вогню для сигналів та феєрверків	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Порошок Al/Mg ПАМ – 2 Порошок Al/Mg ПАМ – 3 Ідитол (понад 100 %) Нітрогуанідин (понад 100 %)	78 – 84 11 – 15 5 – 7 1,5 – 2,5 до 5	Для зірки діаметром $1,5 \cdot 10^{-2}$ м частота спалахів 0,65 Гц, інтервал між спалахами 1,4 с, тривалість спалаху 0,13 с, питома сила світла $1,5 \cdot 10^6$ св/кг
	Мерехтлива суміш білого вогню	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Порошок Al/Mg MgO Ідитол (понад 100 %)	30 – 37 30 – 37 25 – 35 1 – 5 0,1 – 0,2	–

Таким чином, суміші на основі порошків металевих пальних та нітратовмісних окиснювачів (до 80...90 %), а також добавок різних органічних та неорганічних речовин (до 10...20 %), що використовуються як у технологічних цілях, так й для отримання спеціальних ефектів, є основою більшості з використовуваних виробів.

1.2. Аналіз пожежонебезпечних уражень навколишніх об'єктів в результаті передчасного спрацювання піротехнічних виробів в умовах їх зберігання, транспортування та застосування

На сьогоднішній день питання забезпечення пожежної безпеки при обігу піротехнічних виробів різного призначення (зберіганні, транспортуванні та використанні) часто залишаються недостатньо опрацьованими. Це призводить до численних пожеж і вибухів, що спричиняють загибель і травмування людей,

у тому числі дітей, а також значні матеріальні збитки [43, 48, 72, 81, 83, 163, 192, 197, 201, 283]. Водночас у багатьох випадках передчасне вибухонебезпечне спрацьовування піротехнічних виробів мало катастрофічні наслідки. Це пояснюється тим, що процес горіння зарядів піротехнічних сумішей, який розпочався, неможливо ефективно зупинити за допомогою сучасних засобів пожежогасіння.

Перелік найбільш характерних пожеж та надзвичайних ситуацій, що відбулися при обігу піротехнічних виробів в Україні та за її межами. У липні 2000 року в Китаї сталася пожежа, що призвела до вибуху при перевезенні піротехнічних виробів, внаслідок чого загинуло 65 осіб. У грудні 2005 року в Бразилії під час передчасного спрацьовування піротехнічного виробу під час пострілу він відхилився від заданої траєкторії і впав у натовп, внаслідок чого було травмовано 30 осіб. У липні 2010 року в Криму при пострілі з наземної пускової установки через передчасне спрацьовування піротехнічного виробу установка була знищена, а обслуговуючий персонал отримав серйозні травми. У травні 2010 року в Нідерландах (м. Енсхеде) на складі піротехнічних виробів сталася пожежа і вибух, внаслідок чого загинуло 22 людини, а 600 осіб отримали поранення. У грудні 2012 року в Нігерії (м. Лагос) на складі піротехніки сталася пожежа та вибух, що призвело до руйнування 9 будівель, знищення 10 автомобілів і травмування понад 40 осіб. У лютому 2013 року у В'єтнамі (м. Хошимін) через пожежу на складі піротехніки стався вибух, внаслідок якого загинуло 7 осіб, а 3 будівлі були повністю зруйновані. У вересні 2017 року в Іспанії на виробничому складі з піротехнічною продукцією виникло загоряння, внаслідок якого кілька людей отримали поранення, а також утворилася хмара токсичного диму. У червні 2018 року в німецькому місті Ландсхут (Баварія) загорівся завод автоконцерну BMW, на якому зберігалися піротехнічні магнієві вироби. Декілька осіб, у тому числі працівники та пожежні, отримали тяжкі травми, а матеріальні збитки склали більше двох мільйонів євро. У березні 2019 року в районі майстерень з виробництва піротехніки муніципалітету Чімальуакан (передмістя Мехіко)

стався потужний вибух, в результаті якого постраждали люди, а також було завдано значних матеріальних збитків. У серпні 2020 року в порту міста Бейрут, столиці Лівану, сталися два вибухи з інтервалом 15 хвилин. Другий вибух був надзвичайно потужним, еквівалентним близько 2 кілотоннам тротилу. Вибухова хвиля майже повністю знищила припортову інфраструктуру та пошкодила будівлі на відстані до 10 км. У результаті вибуху загинуло щонайменше 220 осіб, понад 6000 отримали поранення, а до 300 тисяч людей, серед яких 80 тисяч дітей, втратили свої домівки. Причиною трагедії стали 2750 тон піротехнічної продукції з наявністю нітратовмісного окиснювача (нітрату амонію), які піддавались зовнішнім тепловим впливам під час проведення ремонтних зварювальних робіт. В 2023 році на півдні Таїланду вибухнув склад з піротехнікою, в результаті чого щонайменше 10 людей загинули і понад 100 дістали поранень. В 2024 році в Індії, в штаті Мадхья-Прадеш, стався вибух на фабриці з виробництва феєрверків, в результаті чого загинули 25 осіб. У 2021 році в Україні (м. Київ, м. Харків) відбувся цілий ряд трагічних випадків у Різдвяні свята в результаті використання петард, салютів, феєрверків, було багато постраждалих (опіки, переломи тощо).

Водночас, крім цивільних об'єктів, на військових складах в Україні, де зберігались боєприпаси, включаючи піротехнічні вироби, за останні 10...15 років також відбувся цілий ряд вибухів та пожеж, які призвели до загибелі та травмування як військовослужбовців, так й цивільних людей, до евакуації населення близько розташованих міст та сіл, значних матеріальних збитків (табл. 1.5).

Наприклад, 29 жовтня 2015 року (м. Сватове, Луганська обл.) стався вибух на складі, де зберігалось близько 3500 тон боєприпасів, пошкоджено 25 об'єктів соціальної сфери, 59 багатоповерхівок, 3314 будинків приватного сектору, загинуло одна цивільна жінка та троє військових (рис. 1.1).

Таблиця 1.5

Дані щодо вибухів і пожеж на військових складах в Україні (складено за даними з відкритих джерел)

№ з/п	Дата	Місце виникнення	Кількість жертв	Кількість поранених	Кількість евакуйованих
1	10.10.2003	Пожежа на складах 52-ї механізованої бригади, де зберігалось близько трьох тисяч тон артилерійських боєприпасів у м. Бахмут, Бахмугський район, Донецька область	0	2	
2	06.05.2004 – 19.05.2004	Новобогданівка, Мелітопольський район, Запорізька область	5	85	6963
3	6.05.2005	Пожежа з вибухами боєприпасів на 47-му арсеналі у с. Цвітоха Хмельницької області		9	300
4	23.07.2005	Новобогданівка, Мелітопольський район, Запорізька область	1	5	
5	19.08.2006	Новобогданівка, Мелітопольський район, Запорізька область		4	1500
6	27.08.2008 – 30.08.2008	Пожежа на складі, де зберігалось 95 тисяч тон боєприпасів у м. Лозова, Лозівський район, Харківська область		1	
7	20.03.2014	Пожежа на танковому складі у м. Кривому Розі, Дніпропетровська область			
8	29.10.2015 – 30.10.2015	Пожежа на складі, де зберігалось близько 3,5 тисяч тон боєприпасів у м. Сватове, Сватівський район, Луганська область	4	16	5000

Продовження табл. 1.5

9	23.03.2017	Балаклія, Балаклійський район, Харківська область	1	4	19506
10	22.09.2017	Пожежа на складі боєприпасів у с. Новоянисоль поблизу м. Маріуполя			
11	26.09.2017 – 29.09.2017	Калинівка, Калинівський район, Вінницька область		2	30000
12	03.05.2018	Балаклія, Балаклійський район, Харківська область			1500
13	09.10.2018	Дружба, Ічнянський район, Чернігівська область			12500
14	15.11.2019	Балаклія, Балаклійський район, Харківська область	2	4	



Рисунок 1.1 - Наслідки вибухів на складі 29 жовтня 2015 року м. Сватове, Луганська область.

23 березня 2017 року (м. Балаклея, Харківська обл.) на ракетно-артилерійському арсеналі боєприпасів та загальновійськових складах виникла пожежа з подальшою детонацією боєприпасів та розльотом снарядів, із зони ураження навколо артскладів евакуювали майже 36 тисяч людей, зруйновано 392 будівлі, постраждали майже 3908 жителів міста (рис. 1.2).

26 вересня 2017 року (с. Калинівка, Вінницька обл.) здетонували 188 тисяч тон боєприпасів на території 48 арсеналу Міноборони з Калинівки і прилеглих сіл евакуювали понад 30 тисяч людей, десятки людей отримали травми (рис. 1.3).

9 жовтня 2018 року (м. Ічня, Чернігівська обл.) на території шостого арсеналу Міноборони вибухнули боєприпаси, із навколишніх населених пунктів евакуювали 12 тисяч людей (рис. 1.4).



а)



б)

Рисунок 1.2 - Вибухи на ракетно-артилерійському арсеналі боєприпасів (а) та загальновійськових складах (б) 23 березня 2017 року у м. Балаклея, Харківська область.



а)



б)

Рисунок 1.3 - Детонація боєприпасів на території 48-го арсеналу Міноборони (а) та наслідки вибухів боєприпасів (б) 26 вересня 2017 року поблизу с. Калинівка, Вінницька область.

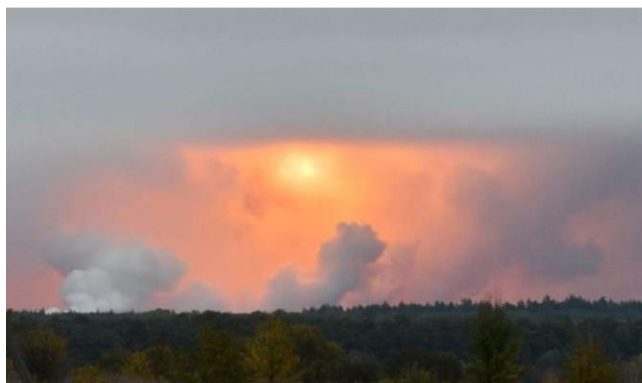


Рисунок 1.4 - Вибухи та пожежа на складі боєприпасів 9 жовтня 2018 року під Ічнею, Чернігівська область.

В цілому, за роки незалежності в Україні понад два десятки разів вибухали склади боєприпасів. Шкоду, завдану обороноздатності країни, важко оцінити, матеріальні збитки обраховуються мільярдами гривень. Руйнувань зазнала інфраструктура і житловий фонд. Загинули і зазнали травм військовослужбовці та цивільні люди.

Під час повномасштабного вторгнення в Україну виникла значна проблема забруднення території вибухонебезпечними предметами, такими як касетні боєприпаси, мінні загородження та піротехнічні боєприпаси, які не розірвалися. Російські окупаційні війська розкидали багато таких предметів по українських містах і селах, створюючи реальну загрозу для мирного населення. Особливо небезпечно це стає за умов термічних впливів, таких як інтенсивний нагрів та різкі зміни кліматичних умов. Забруднені вибухонебезпечними предметами території нашої держави потребують термінових заходів гуманітарного розмінування. Крім того, необхідно очистити від мін та інших небезпечних предметів акваторії річок, водойм та водосховищ, а також прибережні акваторії Азовського та Чорного морів, гідротехнічні споруди і морські порти. Як деокуповані, так і ті, що перебувають під окупацією території, включаючи райони, де точаться або точились бойові дії, потребують очищення від вибухонебезпечних предметів. Водночас пожежі, що виникають у зонах постійних обстрілів (рис. 1.5 – 1.7) можуть бути: окремими, суцільними (включаючи вогневі шторми) та у

завалах. Загальна сукупність усіх пожеж є масовою пожежею. Розвиток масових пожеж відбувається в результаті: передачі тепла випромінюванням, теплопровідністю, конвекцією; перекиданням гарячих іскор та головешок; технологічних вибухів; розтіканням палаючих ЛЗР та ГР. Крім цього, масові пожежі супроводжуються: загазованістю та задимленням захисних споруд, виробничих та житлових будівель і споруд, шару атмосфери продуктами горіння; підвищенням температури навколишнього повітряного середовища; тепловим випромінюванням, що впливає на людей та навколишні предмети.

Аналіз наведених випадків свідчить, що займанню та подальшому пожежовибухонебезпечному руйнуванню піротехнічних виробів передують зовнішні термічні впливи, яким вони піддаються. Це може статися, наприклад, при пожежах у складських приміщеннях, де зберігаються піротехнічні вироби, при транспортуванні у випадку займання близько розташованих об'єктів, при ударних термовпливах під час пострілу або польоту, а також у зонах бойових дій. Подібні термічні впливи можуть виникати на територіях, що піддаються артобстрілам або при утворенні та розповсюдженні різних осередків з підвищеною температурою.



Рисунок 1.5 - Пожежа у торговельному центрі «Амстор» (м. Кременчук, Полтавська область) внаслідок його ракетного обстрілу 27 червня 2022 року.

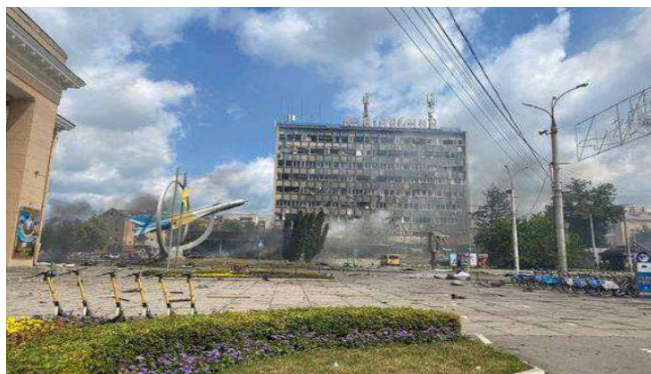


Рисунок 1.6 - Пожежа у будинку побуту «Ювілейний» (м. Вінниця) внаслідок ракетного обстрілу 14 липня 2022 року.

В цілому наведені приклади свідчать про те, що ризики ураження та загибелі людей при обігу піротехнічних виробів з зарядами розглядуваних сумішей у сучасних умовах ще вельми високі, багато питань, які пов'язані з забезпеченням їх пожежної безпеки в умовах зовнішніх термічних дій ще не вирішені.



Рисунок 1.7 - Пожежа хвойного лісу у Херсонській області внаслідок артилерійського обстрілу у лютому 2022 року.

Зовнішні термічні дії на піротехнічні вироби на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей із добавками органічних та неорганічних речовин, що призводять до їх пожежовибухонебезпечних руйнувань. Наведені вище дані свідчать, що піротехнічні вироби на основі досліджуваних сумішей при їх обігу у сучасних умовах можуть піддаватися інтенсивному нагріву при займанні навколишніх

легкозаймистих матеріалів з високою температурою полум'я (табл. 1.6), а також при інтенсивному нагріві поверхні виробів надзвуковим повітряним потоком в умовах пострілу та польоту (табл. 1.7).

Внаслідок цього відбувається істотний нагрів реакційноздатних до підвищених температур зарядів сумішей піротехнічних виробів як загальнопромислового призначення (фесерверкові петарди та зірки, ракети, салюти тощо) різної геометричної форми (рис 1.8), так і спеціального призначення (спалахувальні суміші для освітлювальних та сигнальних патронів та снарядів, трасерів, ІЧ-засобів теплового захисту різних об'єктів тощо), які застосовуються в умовах надзвукового обдуву потоком повітря (рис. 1.9, 1.10). Це призводить до їхніх передчасних локальних займань, особливо вибухонебезпечних у другому випадку. Це пояснюється тим, що процес розвитку горіння сумішей відбувається під металевими оболонками зарядів сумішей при швидкому зростанні температури та зовнішнього тиску, що призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів з утворенням різних чинників пожежі (полум'я або високотемпературний струмінь продуктів згорання, дисперговані продукти (уламки металевих корпусів, розігріті частини основних піротехнічних зарядів, іскри тощо)) (рис. 1.11, 1.12).

Таблиця 1.6

Значення температур полум'їв та ступені їх чорноти основних палих матеріалів [35, 144].

№	Пальний матеріал	Температура полум'я, К	Ступінь чорноти
1	Торф, мазут	1273	0,88
2	Деревина, буре вугілля, сира нафта, дизельне паливо, тракторний гас	1373...1423	0,6
3	Кам'яне вугілля, каучук та вироби з нього, бензин	1473...1523	0,9
4	Антрацит, сірка	1573	0,6
5	Горючі гази	1773...1973	0,7
6	Метали	> 2373...2623	0,45

Примітка. Діапазон зміни зовнішнього теплового потоку $q_n = 1,9 \cdot 10^5 \dots 3,6 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$.

Таблиця 1.7

Значення температури поверхонь виробів (T_n , К) залежно від швидкості обдуву повітряним потоком (V , м/с) та режиму обтікання (за даними продувок тіл різної геометричної форми в аеродинамічних трубах [35, 144]).

V , 10^2 м/с	T_n , К	
	Ламінарний режим	Турбулентний режим
5	540	620
6,5	730	840
10	820	950
14	1040	1170
17	1320	1480
20	1650	1850

Примітка. Діапазони зміни зовнішнього теплового потоку: $q_n = 2,0 \cdot 10^5 \dots 2,5 \cdot 10^6$ Вт/м² (ламінарний режим обтікання, $Re = \frac{D \cdot V}{\nu} < 10^5$ (D – діаметр виробу, ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря)); $q_n = 3,0 \cdot 10^5 \dots 3,3 \cdot 10^6$ Вт/м² (турбулентний режим обтікання, $Re > 10^5$).

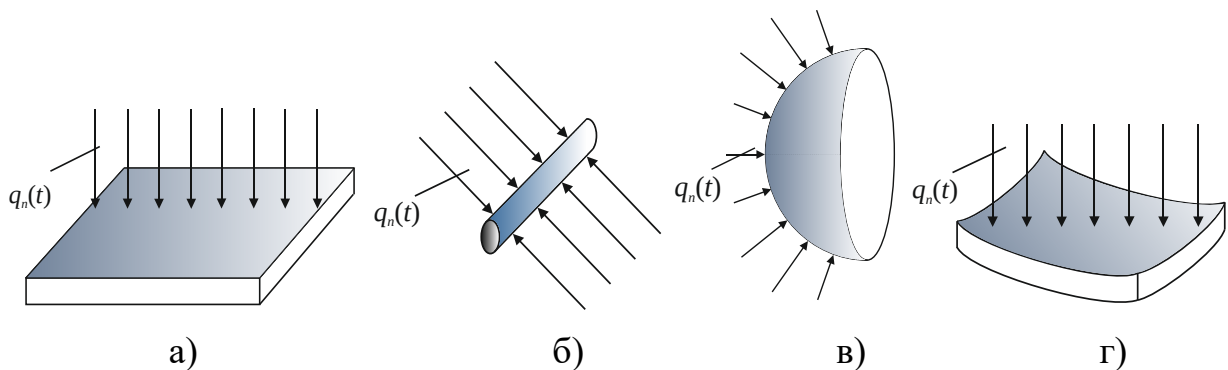
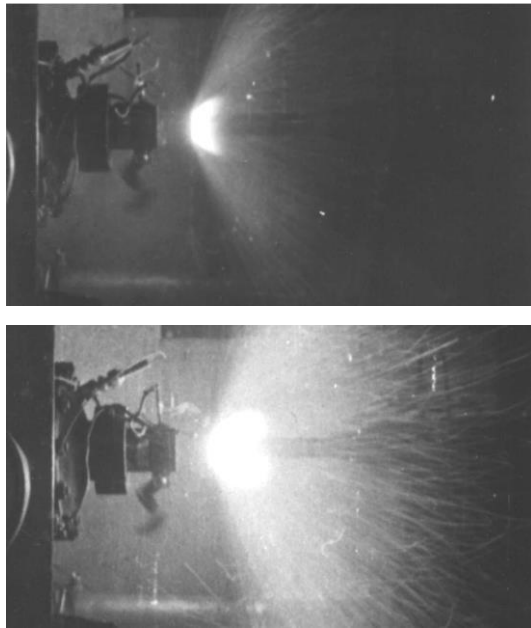


Рисунок 1.8 - Загальний вигляд зарядів суміші загальнопромислових піротехнічних виробів, що піддаються зовнішнім термічним впливам: плоскі пластини (а); циліндричні стрижні (б); напівсферичні елементи (в); пластини подвійної кривизни (г); $q_n(t)$ – значення зовнішнього теплового потоку в залежності від часу його дії t ; заряди сумішей без оболонок або з тонкою картонною оболонкою.

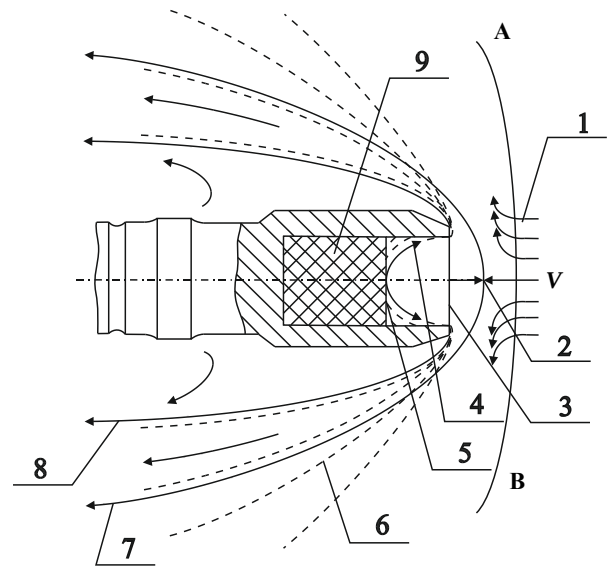
Отже на стадії проектування та розробки піротехнічних виробів зі спалахувачами на основі розглянутих багатокомпонентних піротехнічних сумішей для попередження їх можливих пожежонебезпечних руйнувань в умовах різних зовнішніх термічних дій, якими вони можуть піддаватися у процесі їх обігу, та з урахуванням бойових дій у прифронтових зонах, необхідно вміти визначати критичні режими їх нагріву у вказаних умовах, перевищення яких призводить до займання зарядів спалахувачів, прискорення процесу їх горіння при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках, що призводить до передчасного спрацьовування виробів та пожежонебезпечних їх руйнувань для навколишніх об'єктів (пускові установки з обслуговуючим персоналом, різні будови, легкозаймисті матеріали тощо).

Для цього необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагріву, займання та розвитку горіння як компонентів, так й їх ущільнених сумішей, що складають основу зарядів спалахувачів із визначенням їх вибухонебезпечних режимів протікання при різних зовнішніх умовах.

Дослідженнями підвищення пожежної безпеки горючих речовин та матеріалів, а також процесів горіння та вибуху піротехнічних сумішей різного призначення, включаючи їх компоненти, займалися багато відомих вітчизняних та зарубіжних вчених. Серед них: Беліков А. С., Ващенко В. А., Ковалишин В. В., Костенко В. К., Кириченко О. В., Яковчук Р. С., Марич В. М., Табаров А. І., Фатєєв В. М., Елерн Н., Брауер К. С., Саммерфілд М., Ервін Д. Л., Осборн Ш. Р., Зурн Д. І., Прайс І. В., Сигм Р. К., Гуо Д., Макела С. та ін., аналіз досліджень яких представлено нижче.

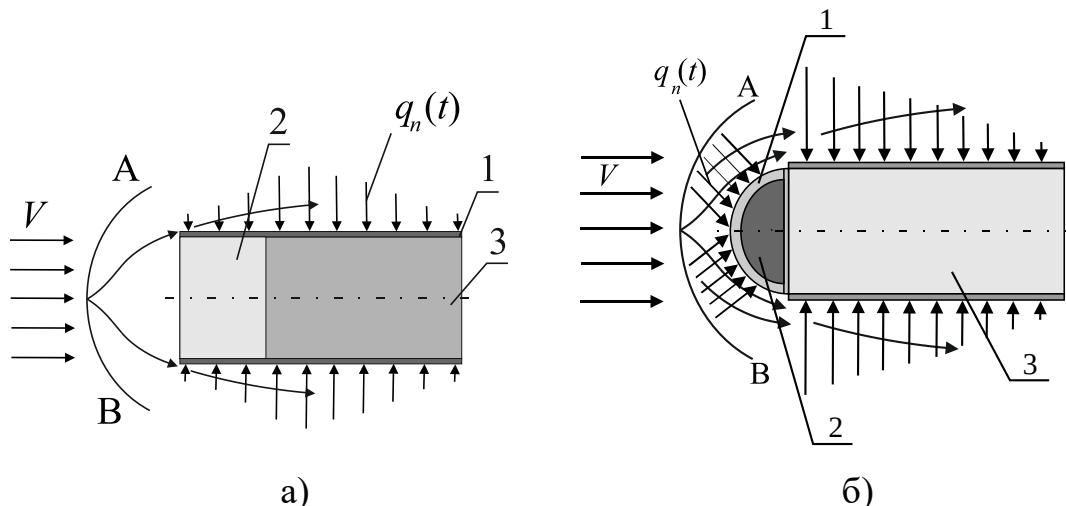


а)



б)

Рисунок 1.9 - Штатні умови застосування піротехнічних виробів спеціального призначення (при горінні зарядів сумішей) [35, 144]: а) – кінокадри зйомки загальної картини спрацьовування виробів; б) – схематичне зображення штатних умов: 1 – основний потік повітря; 2 – загальна критична точка (швидкості потоків рівні); 3 – початкове положення поверхні горіння; 4 – поточне положення поверхні горіння; 5 – розплав, який викидається з металевої оболонки; 6 – траєкторії руху конденсованих продуктів згоряння; 7, 8 – межі сформованого ядра полум'я; 9 – заряд піротехнічної суміші.



а)

б)

Рисунок 1.10 - Схеми нагріву малогабаритних піротехнічних виробів спеціального призначення (а) – освітлювальні, сигнальні та трасувальні патрони; б) – піротехнічні ІЧ-снаряди) в умовах пострілу та польоту: 1 – металева оболонка; 2 – заряд спалахувача на основі багатокомпонентної суміші; 3 – основний піротехнічний заряд; V – швидкість надзвукового потоку повітря; АВ – фронт ударної хвилі; $q_n(t)$ – тепловий потік, що поступає на поверхні корпусу виробу з приграничного шару при гальмуванні газового потоку.

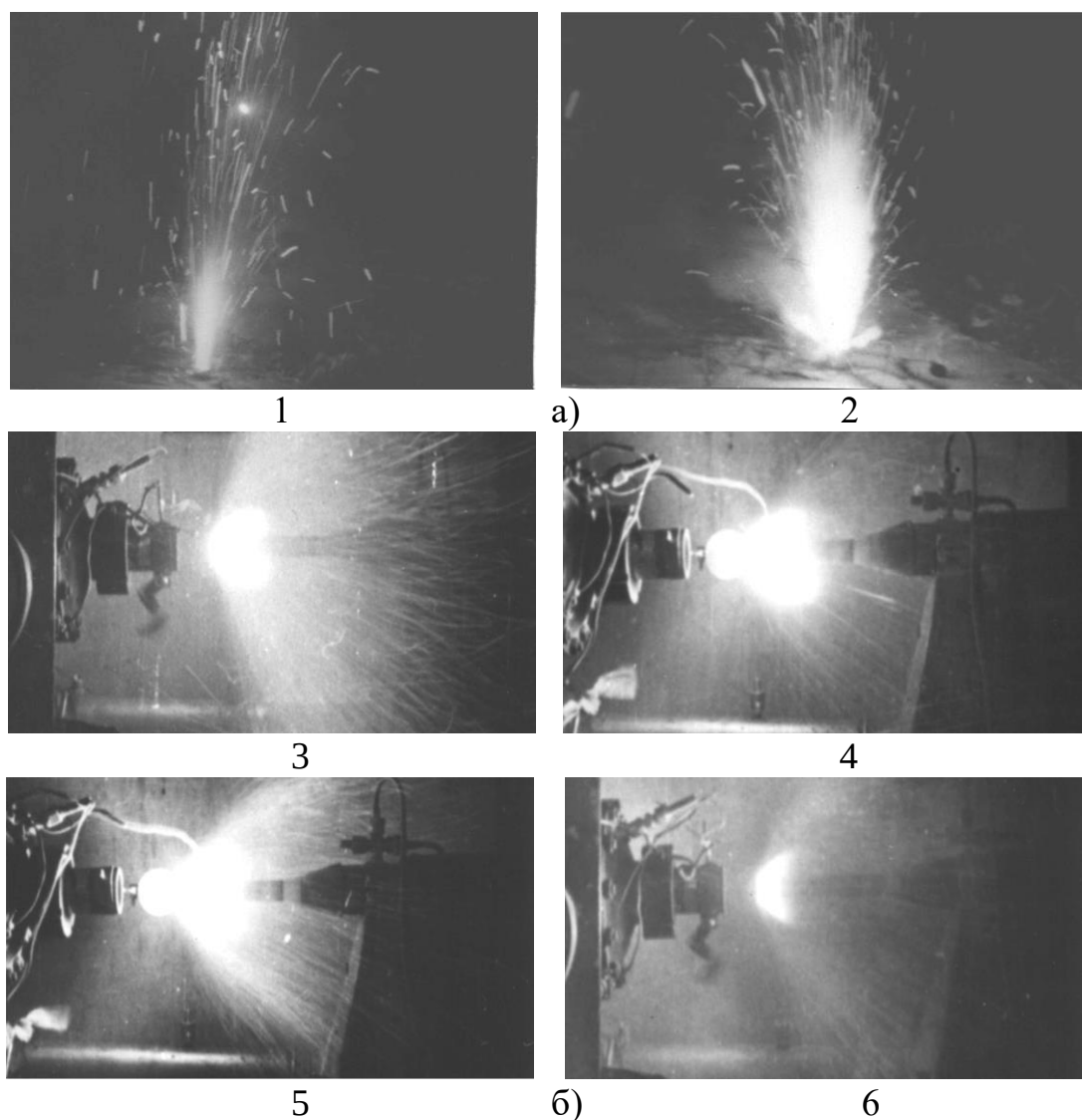


Рисунок 1.11 - Кінокадри зйомки загальної картини передчасних пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів [35, 144]: а) – вироби загальнопромислового призначення (петарди (1), зірки (2)) в умовах зовнішнього нагріву ($q_n = 10^6$ Вт/м², $t = 50$ с), заряди сумішей на основі порошків магнію та нітрату натрію з добавками органічних речовин; б) – вироби спеціального призначення (освітлювальні (3), сигнальні (4), трасувальні (5), запалювальні (6) патрони) в умовах надзвукового обдуву потоком повітря зі швидкостями до $2,5 \cdot 10^3$ м/с (умови пострілу та польоту), заряди сумішей на основі порошків магнію та нітрату натрію з добавками органічних (3) та неорганічних (4) речовин, на основі порошків алюмінію та нітрату натрію з добавками органічних (5) та неорганічних (6) речовин.

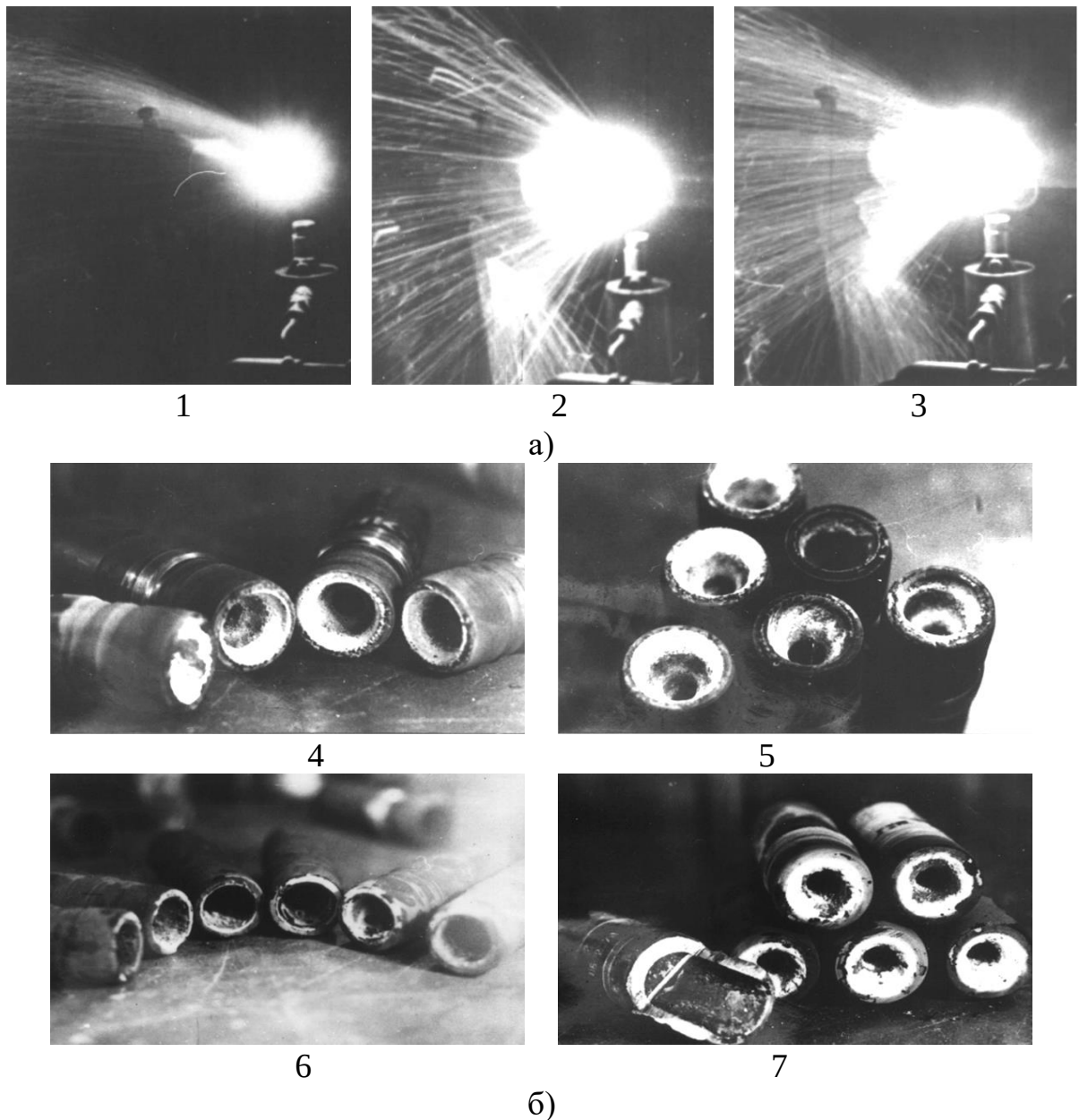


Рисунок 1.12 - Малогабаритні піротехнічний ІЧ-снаряди (ПКСи) спеціального призначення після їх випробувань в умовах надзвукового обдуву потоком повітря (швидкість V , час дії t) [35, 144]: а) – кінокадри загальної картини передчасних пожежонебезпечних руйнувань виробів, заряди сумішей на основі порошків магнію та нітрату натрію з добавками органічних (1), неорганічних (2) речовин та з добавками обох (3); б) – різні ракурси виробів після їх передчасного пожежонебезпечного руйнування, заряди сумішей на основі порошків магнію та нітрату натрію з добавками органічних речовин (нафталіну до 10 %), умови випробувань:

4 – $V = 10^3$ м/с, $t = 12$ с; 5 – $V = 1,2 \cdot 10^3$ м/с, $t = 10$ с;

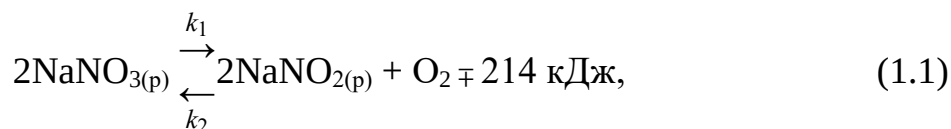
6 – $V = 1,5 \cdot 10^3$ м/с, $t = 7$ с; 7 – $V = 2 \cdot 10^3$ м/с, $t = 5$ с.

1.3. Огляд існуючих досліджень процесів термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, добавок органічних та неорганічних речовин, високотемпературного окиснення та займання металевих паливних у газоподібних продуктах розкладання в умовах зовнішніх термічних дій

Для визначення умов передчасного спрацьовування зарядів спалахувачів на основі досліджуваних сумішей в умовах зовнішніх термодій необхідно, в першу чергу, мати дані про поведінку компонентів при підвищених температурах нагріву: дані про закономірності процесів термічного розкладання окиснювачів, органічних та неорганічних речовин, а також дані про високотемпературне окиснення та займання металевих паливних у газоподібних продуктах розкладання. В теперішній час ці дані знаходяться у багатьох довідниках, монографіях, наукових статтях та наукових працях [11, 12, 31, 47, 55, 56, 65, 73 – 80, 82, 86, 97, 121, 125 – 127, 129 – 131, 133 – 136, 139, 141, 147, 153, 155, 188, 199, 203, 212 – 214, 216, 217, 219, 226 – 228, 230, 232, 249 – 251, 258 – 260, 265, 269, 275, 278, 282, 285, 286, 311 – 313, 317, 320, 325 – 328, 335, 338, 340, 343, 344], що ускладнює їх оперативне використання в якості керованої бази даних з властивостей компонентів сумішей в умовах зовнішнього нагріву. Тому нижче будуть наведені результати систематизації та аналізу вказаних даних, а також їх узагальнення у вигляді апроксимуючих залежностей, сукупність яких являє собою одну складових частин бази даних при прогнозуванні пожежонебезпечних властивостей зарядів сумішей в умовах зовнішніх термодій.

Ізотермічне розкладання нітрату натрію. Внаслідок проведених досліджень встановлено, що розкладання нітрату натрію у ізотермічних умовах у інертному середовищі (аргон) є ендотермічним процесом та починається при температурі 593 К, тобто при температурі, що перевищує точку його плавлення (581 К). Розкладання йде із утворенням нітриту натрію NaNO_2 . Кількість NaNO_2 у розплаві та швидкість його утворення залежать від температурного інтервалу, в якому проводиться розкладання (рис. 1.13), та не

змінюються при збільшенні часу дії підвищеної температури. За результатами досліджень в інтервалі температур 593...923 К основним газоподібним продуктом розкладання нітрату натрію є кисень. Його утворення йде по реакції:



де $k_1(T)$ та $k_2(T)$ – константи швидкостей прямої та зворотної реакцій.

Тепловий ефект реакції розраховано по закону Гесса, теплота утворення NaNO_3 прийнята рівною 467,2 кДж/моль, NaNO_2 – 359,9 кДж/моль.

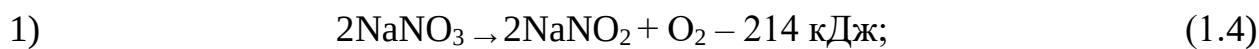
З підвищенням температури глибина розкладання нітрату натрію по реакції (1.1) різко зростає. Якщо нагрівання ведеться у потоці газу або у необмеженому об'ємі, розкладання завершується повністю. Середня швидкість $\dot{m}$ розкладання NaNO_2 можна визначити наступним чином:

$$\dot{m} = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot \frac{1}{\Delta \tau}, \quad (1.2)$$

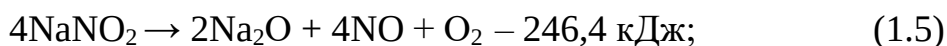
де $\frac{\Delta m}{m_0}$ – відносна зміна маси зразка NaNO_3 ; $\Delta \tau$ – час (с), на протязі якого $\frac{\Delta m}{m_0}$ досягає 95 % свого рівноважного значення. Значення середньої швидкості для розкладання NaNO_3 у тиглі з срібла дорівнюють:

$$\dot{m} = \begin{cases} 10^{-8} \text{ с}^{-1}, & 593 \text{ К} \leq T < 703 \text{ К} \\ 10^{-7} \text{ с}^{-1}, & 703 \text{ К} \leq T < 783 \text{ К} \\ 10^{-6} \text{ с}^{-1}, & 783 \text{ К} \leq T < 923 \text{ К}. \end{cases} \quad (1.3)$$

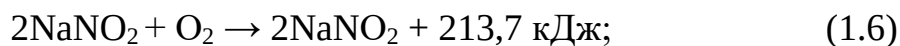
Аналіз експериментальних даних призводить до наступної схеми ізотермічного розкладання нітрату натрію.



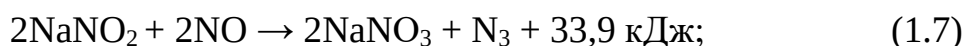
2) реакція розкладання з виділенням кисню:



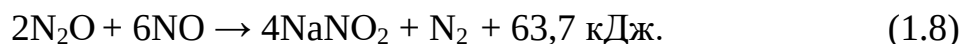
3) реакція кисню з нітритом натрію:



4) реакція взаємодії нітриту натрію з оксидом азоту:

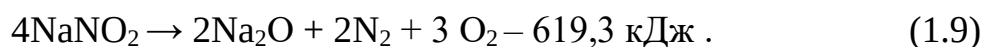


5) взаємодія оксиду азоту з оксидом натрію:



Реакції (1.6) – (1.8) характерні для умов розкладання у обмеженому об'ємі. На початковій стадії розкладання переважають реакції (1.4) – (1.6). З підвищенням температури до 923 К зростає роль реакцій (1.7) та (1.8), причому остання йде з великою швидкістю. При температурі 1023 К домінують реакції (1.4), (1.5), (1.7), (1.8).

На основі цих даних сумарна реакція розкладання NaNO_2 може бути представлена наступним чином:



Отже, при нагріванні в ізотермічних умовах в діапазоні температур 593...823 К, якщо матеріалом тигля є срібло або платина, та 593...973 К для тиглів з золота розкладання нітрату натрію йде з утворенням NaNO_2 по реакції (1.1). При подальшому підвищенні температури швидкість розкладу NaNO_3 збільшується через реакцію розкладу NaNO_2 , утвореного на першій стадії. Наряду з реакцією (1.1) мають місце реакції (1.5) та (1.8), якщо нагрівання проводиться у обмеженому об'ємі, та (1.9), якщо розкладання ведеться у потоці інертного газу або у безмежному середовищі.

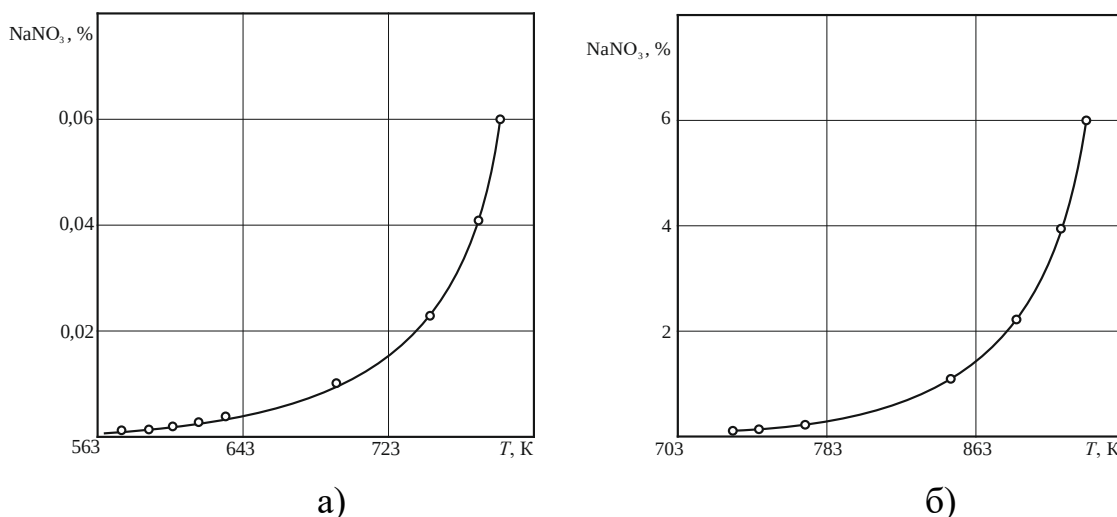


Рисунок 1.13 - Політерми розкладання NaNO_3 у інертному середовищі при тиску 10^5 Па: а) – діапазон температур 593...783 К; б) – діапазон температур 783...923 К.

Як і в інертному середовищі, у повітрі при атмосферному тиску та нагріванні до 583 К, що лише на 2 К перевищує точку плавлення NaNO_3 , розкладання нітрату натрію майже не спостерігається. З підвищенням температури до 623 К у розплаві в незначних кількостях починає з'являтися NaNO_2 , і з подальшим зростанням температури його концентрація поступово збільшується. До температури 823 К єдиним газовим продуктом розкладу нітрату натрію є кисень.

За результатами аналізу продуктів основною реакцією розкладання при температурах до 823 К у кисневмісному активному середовищі, також як й у інертному, є реакція (1.1). Важливо зазначити, що в діапазоні температур 823...973 К у конденсованих продуктах розкладу, окрім NaNO_2 , також з'являється Na_2O , а в газовій фазі, крім кисню, спостерігаються азот і його оксиди. Виникнення азоту та оксиду NO при температурах ≥ 823 К під час розкладу в тиглях з нержавіючої сталі веде до суттєвого підвищення швидкості розкладу NaNO_3 .

Розкладання NaNO_2 у атмосфері повітря при 10^5 Па протікає по рівнянням (1.5) та (1.8). Сумарна реакція тотожна реакції (1.9). У потоці повітря та кисню або у необмеженому середовищі визначальними є реакції (1.1) та (1.5); у середовищі обмеженого об'єму – реакції (1.8) та (1.9) або (1.1) та (1.8) відповідно. Середня швидкість $\dot{m}$ розкладання в залежності від температури нагрівання у різних активних кисневмісних середовищах наведена у табл. 1.8.

Таблиця 1.8

Середня швидкість розкладання NaNO_3

$\dot{m} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ при температурах $T, \text{К}$			Окислювальне середовище
873	923	973	
2,9	8,5	18	Повітря
0,7	2,7	9,5	Кисень
0,49	1,9	6,5	Оксид азоту

З даних табл. 1.8 випливає, що у середовищі оксиду азоту розкладання йде повільніше, ніж у кисні.

Розкладання нітрату натрію у неізотермічних умовах. При спрацюванні піротехнічних сумішей на базі нітрату натрію під впливом зовнішнього теплового впливу розкладання цього компонента переважно відбувається в реакційному шарі конденсованої фази. Цей процес супроводжується стрімким і безперервним зростанням температури.

Тому систематизація та аналіз результатів дослідження з розкладання нітрату натрію в умовах неізотермічного нагрівання має важливе практичне значення.

Розкладання нітрату натрію у потоці Ar та N₂ при атмосферному тиску та швидкості нагрівання $4,2 \cdot 10^{-2}$ К/с (рис. 1.14) стає помітним при температурах 798...803 К. До 823 К у конденсованих продуктах розкладання є тільки NaNO₂, а у газовій фазі – кисень. Реакція йде по рівнянню (1.1). Вище 823 К з'являється Na₂O, у газовій фазі – оксиди азоту NO та NO₂. З появою азоту та його оксидів швидкість розкладання збільшується. Масове плато (рис. 1.14) відповідає накопиченню оксиду натрію Na₂O. Розкладання закінчується при температурі 1173 К, тобто при температурах, що відповідають закінченню розкладання NaNO₂.

Таким чином, також як й у ізотермічних умовах, при неізотермічному нагріванні стадією, що лімітує розкладання, є реакція розкладання NaNO₂. У необмеженому середовищі або потоці розкладання NaNO₃ протікає по реакціям (1.1) та (1.5), якщо $823 \text{ К} \leq T \leq 973 \text{ К}$, та по (1.1) і (1.9), якщо $T \geq 973 \text{ К}$. У обмеженому об'ємі основними реакціями є: реакції (1.1) та (1.8) при $T \geq 823 \text{ К}$. При цьому починаючи з 973 К швидкість розкладання NaNO₂ перевищує швидкість його окиснення. Збільшення швидкості нагрівання до $7,2 \cdot 10^{-2}$ К/с призводить до того, що температура початку розкладання NaNO₃ зростає до 857 К, а NaNO₂ – до 871 К. Розкладання NaNO₃ та NaNO₂ (до Na₂O) повністю закінчується при 996. В діапазоні температур 862...929 К

розкладання NaNO_3 протікає зі швидкістю, більшою, ніж швидкість розкладання NaNO_2 .

Подальше збільшення швидкості нагріву до $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ K/s}$ (середовище – $\text{O}_2 + \text{N}_2$, $P = 10^5 \text{ Па}$) призводить до значного підвищення температури початку активного розкладу NaNO_3 включно до $1013 \dots 1023 \text{ К}$. Розкладання закінчується при 1183 К утворенням Na_2O . При температурах $873 \text{ К} \leq T < 1013 \text{ К}$ розкладання йде виключно з утворенням кисню та NaNO_2 по прямій та зворотній реакції (1.1). В реакції окиснення NaNO_2 може брати участь також кисень з навколишнього середовища. Вище 1013 К починається розкладання NaNO_2 до кінцевого продукту – оксиду натрію.

На рис. 1.15 представлено експериментальні дані вимірювання в системі об'єму $V (\text{м}^3/\text{кг NaNO}_2)$ газофазних реагентів та продуктів розкладання NaNO_2 у кисні в залежності від температури. У початковий момент у всьому температурному інтервалі $873 \dots 1053 \text{ К}$ відбувається зменшення об'єму V внаслідок окиснення нітриту натрію киснем та утворення NaNO_3 . Далі, при $1013 \text{ К} < T < 1053 \text{ К}$ починається зростання об'єму газоподібних продуктів внаслідок розкладання NaNO_2 з утворенням N_2 та O_2 : швидкість розкладання NaNO_2 значно перевищує швидкість його взаємодії з NO . У діапазоні більш низьких температур ($T < 1023 \text{ К}$) крива виходить на плато, причому тим швидше, чим вище T . У розплаві встановлюється динамічна рівновага між NaNO_3 , NaNO_2 та O_2 .

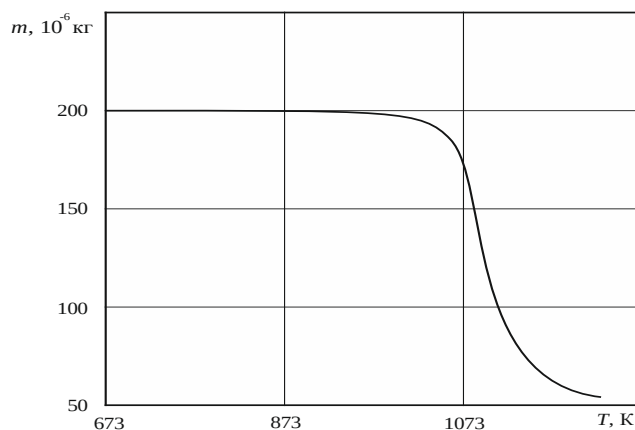


Рисунок 1.14 - Зміна маси при розкладанні NaNO_3 у потоці Ar або N_2 ($P = 10^5 \text{ Па}$), швидкість нагріву $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ K/s}$.

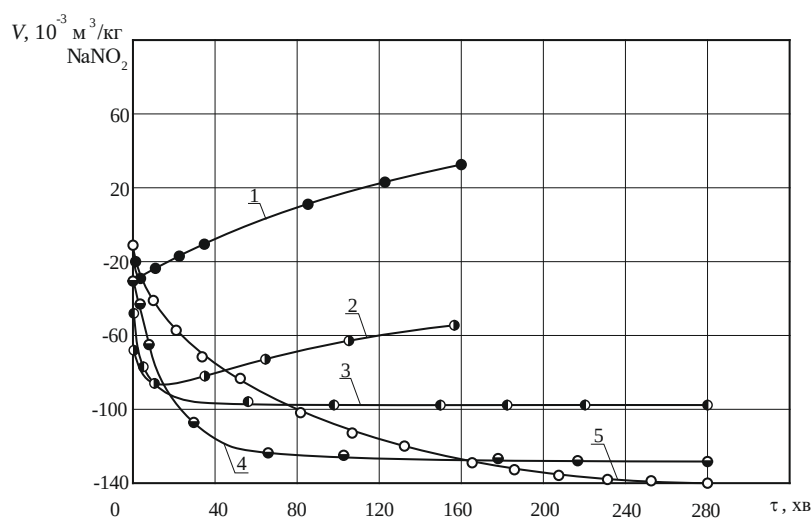
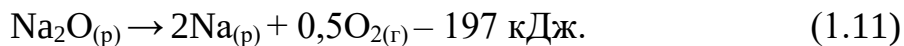


Рисунок 1.15 - Зміна об'єму V газофазних компонентів та продуктів розкладання NaNO_2 у кисні при температурах: 1 – 1053 К; 2 – 1023 К; 3 – 973 К; 4 – 923 К; 5 – 873 К.

Поява при високих температурах серед продуктів розкладання NO_2 є результатом окислення NO киснем середовища:



Таким чином, розкладання NaNO_3 у активному середовищі при нагріванні з підвищеною швидкістю (до $2,5 \cdot 10^{-1}$ К/с) протікає по реакції (1.1) до досягнення рівноваги між NaNO_3 та NaNO_2 , якщо $T < 1013$ К, та по реакціям (1.1) і (1.8) до утворення Na_2O , якщо температура $1023 \text{ К} < T < 1183 \text{ К}$. При більш високих температурах (1212 К та вище) починається процес термічної дисоціації Na_2O :



З результатів диференціально-термічного аналізу (ДТА) процесів розкладання нітрату натрію видно, що широка область ендотермічного перетворення (479...546 К) завершується зміною кристалічної решітки нітрату натрію з ромбічної форми на тригональну. Наступний ендотермічний процес відбувається при 581 К, що відповідає плавленню NaNO_3 . В області температур 793...973 К починається розкладання NaNO_3 з невеликими ендотермічними піками при 793 К та 885 К. При температурах 983...1053 К розкладання NaNO_3 та NaNO_2 супроводжується утворенням оксидів азоту

(983 K, 1026 K та 1050 K). При 1073 K розкладання закінчується утворенням Na_2O .

Математична обробка експериментальних даних, отриманих з кінетичних кривих термічного розкладання нітрату натрію в температурному діапазоні, що характерний для реакційної зони к-фази при горінні піротехнічних нітратовмісних сумішей ($T = 1000 \dots 1300 \text{ K}$), дозволила отримати наступний вираз для швидкості розкладу розплаву окиснювача (відносна похибка 3...5 %) [34, 133, 144]:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = K_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (1.12)$$

де $\varphi_1 = \frac{\Delta m}{m_0}$ (Δm – зміна маси окиснювача за час Δt); m_0 – вихідна маса навіски окиснювача) – ступінь розкладання окиснювача; $K_1 = 2,7 \cdot 10^{21}$ – передекспоненціальний множник, с^{-1} ; $E_1 = 179 \text{ кДж/моль}$ – енергія активації реакції розкладання; R – газова стала.

Таким чином, термічне розкладання нітрату натрію при неізотермічному нагріві, як в інертних, так і в окислювальних середовищах, розпочинається при температурі, що перевищує точку плавлення. З підвищенням швидкості нагріву зростають як швидкість, так і температура початку розкладу NaNO_3 , і ці параметри залежать від зовнішніх умов, таких як об'єм реакції та матеріал тигля. Основні реакції, що визначають процес розкладу NaNO_2 , змінюються в залежності від температурного діапазону та об'єму реакційного середовища. Процес завершується дисоціацією Na_2O .

Основні фізико-хімічні властивості добавок органічних та неорганічних речовин. В якості технологічних добавок у досліджуваних сумішах для піротехнічних виробів різного призначення нині широко використовуються органічні (парафін, стеарин, нафталін, антрацен, каніфоль, ідитол, уротропін, метальдегід тощо) та неорганічні (фториди металів (LiF , NaF , BaF_2 , NiF_2 , AlF_3 тощо)) речовини.

Властивості органічних речовин. Основні фізико-хімічні властивості високомолекулярних парафінових вуглеводнів (парафіну та стеарину) та

поліядерних ароматичних з'єднань (нафталіну та антрацену) представлено у табл. 1.9.

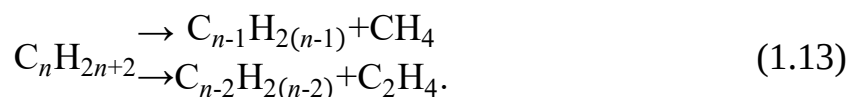
Слід відмітити, що якщо нафталін та антрацен являють собою індивідуальні з'єднання, то парафін є сумішшю твердих високомолекулярних вуглеводнів насиченого ряду, що містять від 19 до 35 атомів вуглецю в молекулі, а стеарин – сумішшю стеаринової та пальмітинової кислот. Внаслідок неоднорідності складу парафіни не мають точної молекулярної маси, киплять в широкому інтервалі температур, відрізняються температурами початку та кінця кипіння (593...733 K), що має сильний вплив на процес їх термічного розкладання.

Склад та глибина проміжних та кінцевих продуктів термічного розкладання органічних палив залежать від температури, тиску, часу перебування речовини, що розкладається, в зоні високих температур, умов протікання процесу. При температурах 723...873 K та тисках $2 \cdot 10^6$... $7 \cdot 10^6$ Па (умови розвинутої стадії розкладання у замкненому об'ємі) відбувається лише частковий розпад їх молекул. При температурах вище 923 K та тисках, близьких до атмосферного (умови піролізу) відбувається більш глибокий розпад, який закінчується утворенням вуглецю (коксу) та водню. Водночас із збільшенням температури вихід газоподібних продуктів завдяки розпаду більш стійких вуглеводнів невисокої молекулярної маси збільшується. Навпаки, збільшення тиску сприяє утворенню рідких продуктів з низькою пружністю пари, оскільки значно прискорюються бімолекулярні реакції синтезу з дрібних осколків молекул. Перша стадія термічного розкладання, як правило, є мономолекулярною реакцією, швидкість якої не залежить від тиску та є функцією тільки температури. Напрямок та швидкість реакцій розкладання органічних палив визначаються їх будовою, а також міцністю хімічних зв'язків між окремими атомами, які входять в молекулу (табл. 1.10). Згідно сучасним уявленням процес термічного розкладання вуглеводнів йде по радикально ланцюговому механізму, первинний розпад молекули парафінового вуглеводню відбувається по зв'язку C – C. В результаті такого

розпаду утворюються два вільних радикала, які при стиканні з молекулами вихідного вуглеводню вступають з ними в реакцію. При зустрічі вільного радикала із молекулами вихідного вуглеводню відбувається відрив водневого атома від молекули вихідного вуглеводню. В результаті цього утворюється аліфатичний радикал, що швидко розпадається з утворенням метилу, етилу та водневого атома, а останні знову реагують з молекулою вихідного вуглеводню, утворюючи таким чином ланцюгову реакцію. Ланцюг може обірватися при зустрічі вільних радикалів. При реакціях радикалів ($\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$) із молекулою парафінового вуглеводню відрив атомів водню від первинного, вторинного та третинного вуглецевих атомів відбувається із різними відносними швидкостями. Так, наприклад, при 573 К С – третинний реагує у 33 разу швидше, С – вторинний у 3 рази швидше, ніж первинний. Це пояснюється тим, що міцність одного і того ж зв'язку, наприклад, між метільним або етільним радикалами та рештою молекули вуглеводню залежить від її будови та довжини. Ці дані підтверджують падіння стабільності граничних вуглеводнів із зростанням ланцюга молекули.

Встановлено, що в процесі термічного розкладання парафінових вуглеводнів можливі наступні реакції.

1. Розщеплення парафінових вуглеводнів по зв'язку С – С:

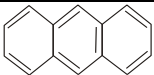


2. Реакція дегідрування:



Таблиця 1.9

Фізико-хімічні властивості вуглеводнів [35, 131, 144]

Вуглеводень	Парафін	Стеарин	Нафталін	Антрацен
Хімічна формула	C_nH_{2n+2} $n = 24...26$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$
Структурна формула	—	—		
Відносна молекулярна маса	366	284,5	128,1	178
Вміст, %				
С	85,2	76,1	93,8	94,4
Н	12,8	12,7	6,2	5,6
О	—	11,2	—	—
Температура плавлення, К	327...333	342,6	353,3	489,6
Теплота плавлення, кДж/кг	224,4	199,04	150,72	162,03
Температура кипіння, К	593...733	649,1	491	624
Теплота випаровування, кДж/кг	—	418,7	316,1	523,35
Температура помітного розкладання, К	698	493...533	1143	748
Теплота розкладання (до С та Н), кДж/кг	636,4	—	611,3	401,9
Теплота згорання, кДж/кг	42738	37861	40236	39847
Теплопровідність, Дж/м·с·К	0,268	0,159	0,377	—
Температура спалаху, К	433	—	359	413...423
За рахунок 10^{-3} кг O_2 згорає, 10^{-3} кг	0,43	0,52	0,5	—
Константа швидкості розкладання, s^{-1}				
723 К	$0,9 \cdot 10^{-3}$	—	$0,12 \cdot 10^{-7}$	$0,19 \cdot 10^{-2}$
823 К	0,28	—	$0,32 \cdot 10^{-4}$	—
873 К	0,22	—	$0,78 \cdot 10^{-3}$	—

Ароматичні вуглеводні, до яких відносяться нафталін та антрацен, відрізняються більшою величиною енергії зв'язку С – С у ароматичному кільці, ніж парафінові вуглеводні. Встановлено, що бензол та його гомологи мають властивість розпадатися до вуглецю та водню:

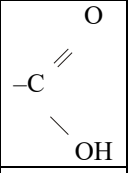


Розкладання ароматичних вуглеводнів протікає за наступним механізмом:



Таблиця 1.10

Енергія основних видів зв'язку

Тип зв'язку	C–H алк.	C–H аром.	C–C аліф.	C–C аром.	C=C	C≡C	C–N	C–O	O–O	C=O кетони	C=O CO ₂		C=O (CH ₂ O)
Енергія зв'язку, кДж/моль	394	427	251... 335	520	503	964	272	377	126... 209	654	758	1508	603

Згідно з даними щодо термічного розкладання розглядуваних органічних речовин встановлено, що найбільш термостійким є нафталін (див. табл. 1.9). Дійсно, нафталін легко виганяється навіть при кімнатній температурі, але відрізняється високою термічною стійкістю при дії підвищених температур. Наприклад, для розкладання нафталіну на 10 % при 698 К потрібна витримка його при температурі на протязі $9 \cdot 10^6$ с, при 773 К – $1,3 \cdot 10^5$ с; при підвищенні температури до 848 К швидкість процесу розкладання дещо зростає. Якщо швидкість розкладання нафталіну при 773 К прийняти рівною одиниці, то швидкість розкладання антрацену в цих умовах складає $1,09 \cdot 10^4$, а парафіну та стеарину – ще на порядок більше. При $T \geq 1300$ К починається вже помітне розкладання нафталіну, яке із зростанням температури різко прискорюється.

У піротехнічному виробництві в якості технологічних добавок широкого застосування набувають також наступні органічні речовини.

Ідитол – жовтувата напівпрозора склоподібна речовина, що має температуру плавлення $T_{пл} = 393...423$ К, питому теплоту плавлення $H_{пл} = 6,7 \cdot 10^4$ Дж/кг, питому теплоємність (при $T = 300$ К) $c = 1,27 \cdot 10^3$ Дж/кг·К та коефіцієнт теплопровідності (при $T = 300$ К) $\lambda = 0,21$ Вт/м·К.

Каніфоль – склоподібна речовина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору, не розчинне у воді, але добре розчинюється у органічних розчинниках. Температура розм'якшення та плавлення каніфолі залежить від джерела та способу її отримання, коливається у межах від 323...343 К до 373...403 К.

Уротропін ($C_6H_{12}N_4$) – біла кристалічна речовина з запахом тухлої риби, солодка на смак, сублімується при $T = 543$ К. Розчин уротропіну у воді має лужну реакцію, кристалізується з етанолу у вигляді безкольорових блискучих ромбоєдрів, у вакуумі сублімується майже без розкладання. Має молярну масу $\mu = 140,185$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 1,33 \cdot 10^3$ г/м³, температур плавлення $T_{пл} = 553$ К та питому теплоту згоряння $H_c = 30,045$ МДж/кг (горить спокійним полум'ям, що не коптить, без утворення сажі, полум'я жовтувато-голубе).

Метальдегід ($C_8H_{16}O_4$) – біла кристалічна речовина без запаху, легко займається з частковою деполімеризацією, практично нерозчинна у воді та спирті, обмежено розчинна у бензолі. Має молярну масу $\mu = 176,2$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 1,27 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення $T_{пл} = 318,5$ К, температуру сублімації $T_c = 383...393$ К.

Властивості неорганічних речовин. У піротехнічних нітратно-металізованих сумішах широко застосовуються добавки наступних фторидів металів.

Фторид літію (LiF) – білий порошок або прозорі безкольорові кристали, негігроскопічний, майже не розчинний у воді, але розчиняється у азотній та плавиковій кислотах. Має молярну масу $\mu = 25,94$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 2,64 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення $T_{пл} = 1121$ К,

температуру кипіння $T_k = 1946$ К, питому теплоємність (при $T = 300$ К) $c = 1,56 \cdot 10^3$ Дж/кг·К, коефіцієнт теплопровідності (при $T = 300$ К) $\lambda = 4,01$ Вт/м·К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 616,0$ кДж/моль, питому теплоту випаровування $H_g = 5,67 \cdot 10^6$ Дж/кг, коефіцієнт теплового розширення $\alpha_T = 3,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, густину розплаву $\rho = 1,81 \cdot 10^3$ кг/м³.

Фторид натрію (NaF) – безкольоровий твердий порошок без запаху або безкольорові кристали з кубічною решіткою ($a = 0,46344$ нм, просторова група $Fm3m$, $z = 4$), слабо розчинний у воді, не розчинний у етанолі, розчинний у плавиковій кислоті. Має молярну масу $\mu = 41,989$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 2,56 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення $T_{пл} = 1266$ К, температуру кипіння $T_k = 1968$ К, молярну теплоємність (при $T = 300$ К) $C = 46,9$ Дж/моль·К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 576,6$ кДж/моль.

Фторид барію (BaF₂) – білий твердий порошок або безкольорові крупні монокристали погано розчинний у воді. Має молярну масу $\mu = 176,336$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 4,89 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення $T_{пл} = 1641$ К, температуру кипіння $T_k = 2523$ К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 1187$ кДж/моль, ентальпію плавлення $H_{пл} = 17,5$ кДж/моль, молярну теплоємність (при $T = 300$ К) $C = 71,1$ Дж/моль·К, коефіцієнт теплопровідності (при $T = 300$ К) $\lambda = 319$ Вт/м·К.

Фторид нікелю (NiF₂) – зеленувато-жовті кристали, добре розчинний у воді. Має молярну масу $\mu = 96,69$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 4,63 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення $T_{пл} = 1433$ К, температуру кипіння $T_k = 1960$ К, молярну теплоємність (при $T = 300$ К) $C = 64,1$ Дж/моль·К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 658$ кДж/моль, теплоту випаровування $H_g = 251,2$ кДж/моль.

Фторид стронцію (SrF₂) – безкольорові кристали кубічної форми, нерозчинні у воді, погано розчинні у розчинах розведених кислот, розчиняються у гарячій соляній кислоті. Має молярну масу $\mu = 125,62$ кг/кмоль, густину (при $T = 300$ К) $\rho = 4,18 \cdot 10^3$ г/м³, температуру плавлення

$T_{пл} = 1740$ К, температуру кипіння $T_k = 2733$ К, молярну теплоємність (при $T = 300$ К) $C = 70$ Дж/моль·К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 1222$ кДж/моль, теплоту випаровування $H_e = 327,4$ кДж/моль.

Фторид алюмінію (AlF_3) – гігроскопічні білі та безкольорові кристали без запаху, погано розчинні у воді, краще – у розчинах плавикової кислоти, не розчинні у органічних розчинниках. Має молярну масу $\mu = 83,977$ кг/кмоль (ангідрид), $\mu = 101,022$ кг/кмоль (моногідрат) та $\mu = 138,023$ кг/кмоль (тригідрат), густину (при $T = 300$ К) $\rho = 3,10 \cdot 10^3$ г/м³ (ангідрид), $\rho = 2,17 \cdot 10^3$ г/м³ (моногідрат) та $\rho = 1,91 \cdot 10^3$ г/м³ (тригідрат), температуру плавлення $T_{пл} = 1343$ К, температуру кипіння $T_k = 1563$ К, молярну теплоємність (при $T = 300$ К) $C = 75,1$ Дж/моль·К, ентальпію утворення (при $T = 300$ К) $H_y = 1510$ кДж/моль, теплоту випаровування $H_e = 326,6$ кДж/моль.

Основні теплофізичні характеристики розглядуваних фторидів металів представлені у табл. 1.11.

Таблиця 1.11

Основні теплофізичні характеристики фторидів металів [35, 144]

Фторид	Температура плавлення, К	Температура кипіння, К	Теплота плавлення, кДж/моль	Теплота випаровування, кДж/моль
LiF	1121	1954	27,2	213,5
NaF	1268	1997	32,7	250,8
SrF ₂	1463	2733	18,0	327,4
BaF ₂	1553	2533	28,5	280,5
NiF ₂	1433	1950	25,6	251,2
AlF ₃	1343	1563	32,3	326,6

Встановлено, що при температурах до 1000...1300 К (відповідають температурам реакційної зони к-фази сумішей) парафін, стеарин та вказані технологічні добавки інтенсивно розкладаються, в основному, з утворенням вуглекислого газу, оксиду вуглецю, водню та невеликої кількості метану, а розкладання антрацену, нафталіну та розглядуваних добавок неорганічних речовин (фториди металів) практично відсутнє. При підвищенні температури

нагріву більше 1500...1600 К (температури, характерні для полум'я сумішей) спостерігається вже повне термічне розкладання розглядуваних органічних та неорганічних речовин до кінцевих продуктів.

Шляхом математичної обробки експериментальних даних з кінетичних кривих термічного розкладання розглядуваних органічних речовин при температурах реакційної зони к-фази розглядуваних сумішей отримано наступні вирази для швидкостей їх розкладання (відносна похибка 5...7 %) [35, 131, 144]:

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = K_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (1.22)$$

де φ_2 – ступінь розкладання (по масі) органічної речовини; K_2 , E_2 – передекспоненціальний множник (с^{-1}) та енергія активації ($\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$) реакції розкладання органічної речовини відповідно.

Високотемпературне окиснення та займання металевих палих. Як було зазначено раніше, при температурах, що характерні для к-фази розглянутих сумішей, основними газоподібними продуктами термічного розкладу нітрату натрію та органічних і неорганічних добавок є O_2 , N_2 , CO_2 , CO . Тому нижче представлені результати систематизації та аналізу досліджень процесів окиснення при підвищених температурах нагріву, а також подальше займання розглянутих металів (магнію, алюмінію) в цих газоподібних продуктах, включаючи повітря, основою якого є суміш газів $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (O_2 – 20,95 %, N_2 – 78,09 %, Ar – 0,93 %, CO_2 – 0,03 %).

Взаємодія магнію з азотом. Реакція між азотом (N_2) і магнієм (Mg) при атмосферному тиску ініціюється при температурах 933...973 К, що відповідає моменту, коли магній знаходиться у рідкому стані. При 1273 К реакція проходить інтенсивно; утворюється нітрид, склад якого не відповідає стехіометричному Mg_3N_2 . Встановлено лінійні швидкості взаємодії Mg із

сухим азотом при 673 К та 773 К. При 773 К швидкість взаємодії із сухим азотом виявилась рівною $1,67 \cdot 10^{-12}$ кг/м²·с.

При дослідженні окиснення Mg у середовищі повітря та аргону при 673...773 К встановлено, що при температурі, вищій 723 К швидкість окиснення зростає при переході від повітря до азоту та від азоту – до аргону.

Окиснення магнію у вуглекислому газі. Ця реакція залишається мало вивченою. Однак, відзначено, що при температурах 798...823 К в сухому CO₂ та суміші O₂ + 11 % CO₂ швидкість реакції є дуже низькою. Вивчалось окиснення Mg при 673...823 К і тиску $15,2 \cdot 10^5$ Па у вуглекислому газі, який містить 0,06 % O₂ (рис. 1.18). Було виявлено, що окиснення відбувається повільніше, ніж у повітрі, і відповідає параболічному закону, на відміну від лінійного окиснення в повітрі. З'ясовано, що при 673 К поверхнева плівка складається з карбонату магнію, а при 773 К – з MgO. При 773...823 К спостерігалась наявність шару вуглецю на зразках. Досліджуючи окиснення Mg в очищеному вуглекислому газі при тисках $P = 25 \cdot 10^5$ Па і $60 \cdot 10^5$ Па та температурах 673...873 К встановлено, що при температурі до 773 К швидкість окиснення відповідає ступеневому закону із показником ступеню, близьким до 2. Вище 773 К приріст Mg не відбувається, що пояснюється сублімацією Mg, яка йде паралельно. За результатами досліджень, швидкість окиснення збільшується із збільшенням температури та тиску.

У середовищі сухого вуглекислого газу при атмосферному тиску в діапазоні температур 798...853 К швидкість окиснення відповідає лінійному закону; вона за своєю величиною близька до швидкості окиснення у вологому азоті і кисні. $K_L = 1,7 \cdot 10^{-2}$ кг/м¹⁰·с при 798 К та $5,1 \cdot 10^{-10}$ кг/м²·с при 833 К. Під час окиснення порошку Mg (дисперсність 35 мкм) у середовищі CO₂ при більш високих температурах виявлено, що до 923 К ступінь окиснення зростає повільно, а в діапазоні температур 933...993 К різко збільшується та при температурі близько 983 К магній спалахує.

У середовищі CO окиснення магнію протікає повільно, аналогічно процесу в CO₂. Однак, швидкість окиснення різко зростає трохи раніше,

починаючи з температури 923...943 К. Спалахування магнію відбувається при 973 К.

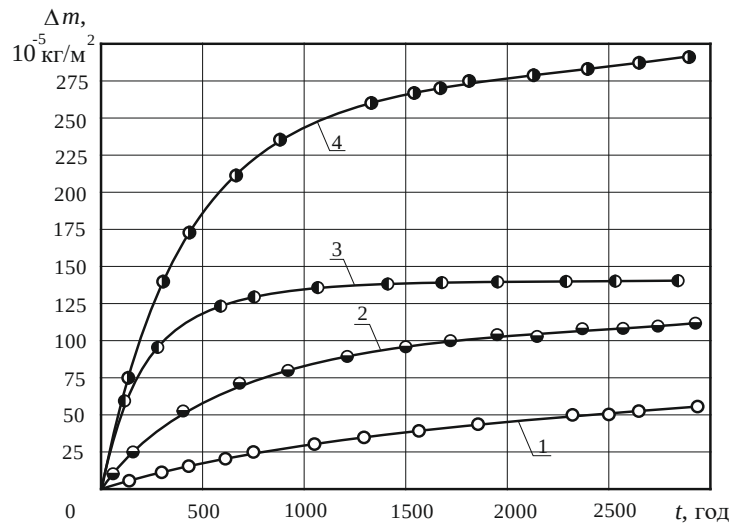


Рисунок 1.16 - Окиснення магнію у вуглекислому газі при тиску $15,2 \cdot 10^5$ Па і температурах 673...823 К: 1 – 673 К; 2 – 723 К; 3 – 773 К; 4 – 823 К.

Окиснення алюмінію у активних газоподібних середовищах. З аналізу досліджень структури оксидної плівки на алюмінії у різних температурних умовах та на основі кривих окиснення встановлено існування процесів кристалізації аморфної плівки оксиду, результатом чого є зменшення дифузійної проникності оксиду та зменшення швидкості окиснення. Проведення дослідів з окиснення зразків з проміжним відпалом у вакуумі, що передбачало зазначене підтвердження, підтвердило зменшення проникності плівки з часом.

Плівка, що утворилася на розплавленому алюмінії, має кристалічну будову, відповідний $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що порошкоподібний алюміній з розмірами частинок порядку 14 мкм повільно окислюється у водяній парі та у середовищах CO та CO₂ навіть при 1123 К; дрібнодисперсний алюміній (1 мкм) при температурах до 873 К окислюється у всіх вказаних вище середовищах приблизно таким же чином; однак в інтервалі температур 873...973 К у середовищі CO відбувається різке збільшення ступеня окиснення металу (рис. 1.17).

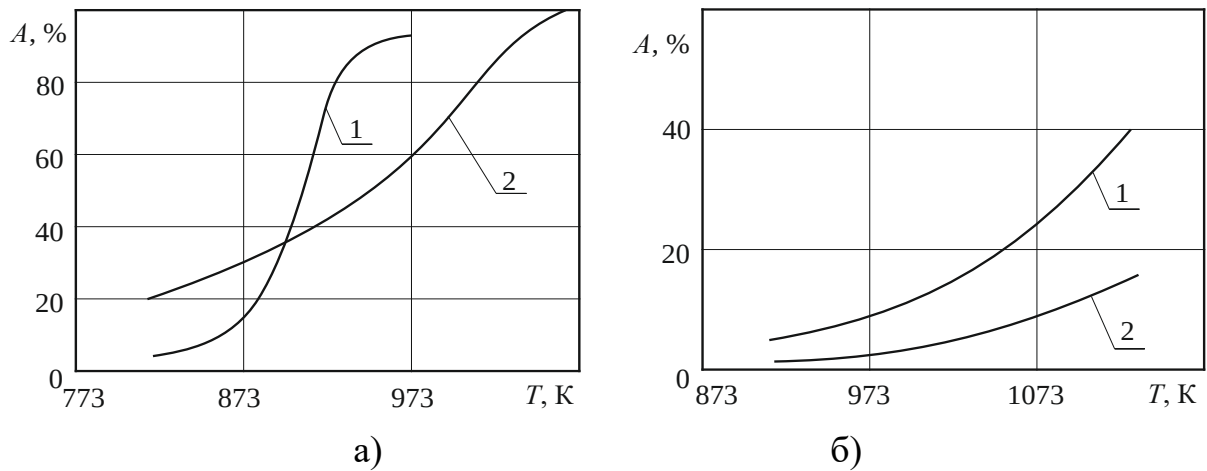


Рисунок 1.17 - Залежність ступеня окиснення A (%) порошку алюмінію від температури: а) – тонкодисперсний порошок (1 мкм); б) – крупнодисперсний порошок (14 мкм). Витримка у печі на протязі $1,8 \cdot 10^3$ с у атмосфері: 1 – CO ; 2 – CO_2 .

В аналогічних умовах, але при менших густинах струму відмічено логарифмічний закон зростання оксидної плівки. При азотуванні у потоці аміаку реакція окислення починається при 393 К. Азот у твердому та рідкому алюмінії високої чистоти складає 0,0001 % по масі.

Експерименти, проведені в інтервалі температур 1573...1973 К показали, що в цьому діапазоні суцільність оксидної плівки порушується. Водночас поширення кінетичних законів, отриманих для ізотермічних процесів, на випадки неізотермічного окислення викликає певні сумніви. Особливо цікавими є результати експериментів, виконаних для неізотермічного окиснення алюмінію за високих температур, характерних для відповідних температур спалахування. Застосовуючи програмований нагрів алюмінієвих дротин товщиною 30...50 мкм (час нагріву – десятки частки секунди) до температури їх спалахування та попередньо визначивши закономірності теплообміну дротини з навколишнім середовищем, на основі вимірної температури дротини (по часу) та відомої кількості теплоти був визначений кінетичний закон зростання оксидної плівки. При взаємодії алюмінію з киснем

в діапазоні температур 1873...2273 К встановлений параболічний закон окислення ($n = 1$):

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1,9 \cdot 10^{-7}}{\delta} \exp\left(-\frac{17000}{RT}\right), \text{ м/с} \quad (1.23)$$

(δ – товщина оксидної плівки).

Під час індукційного (перед спалахуванням) періоду оксидна плівка суттєво змінювала свої розміри: початкова товщина плівки нитки діаметром 70 мкм дорівнювала $3 \cdot 10^{-3}$ мкм, після окиснення при 2093 К через 0,1 с вона складала 1,5 мкм.

Математична обробка експериментальних даних, отриманих з кінетичних кривих окиснення магнію та алюмінію в передспалахний період у кисневмісних середовищах (газоподібні продукти термічного розкладання окиснювача разом із органічними та неорганічними добавками) в інтервалі температур, притаманних конденсованій фазі при горінні розглядуваних сумішей дозволила отримати аналітичні вирази для швидкостей окиснення (відносна похибка 6...8 %) [121, 125, 126, 129, 130, 134, 135, 139, 153, 155]:

$$\frac{d\varphi_3}{dt} = K_3 \cdot C_{\text{O}_2}^n \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{z0}}\right)^l \cdot e^{-\frac{E_3}{RT}} \quad (T = 700 \dots 1800 \text{ К}), \quad (1.24)$$

де φ_3 – ступінь окислення (по масі) частинки металу; C_{O_2} – відносна масова концентрація кисню у газовому середовищі; ρ_z – поточна густина газового середовища; ρ_{z0} – густина середовища при нормальних умовах ($T = 293 \text{ К}$, $P = 10^5 \text{ Па}$); при цьому значення передекспоненціального множника K_3 , енергії активації реакції окиснення E_3 та емпіричних констант n , l представлено в табл. 1.12.

Таблиця 1.12

Значення параметрів K_3 , E_3 , n , l у виразі для швидкості окиснення частинки металу

Параметр Метал	$K_3, \text{ с}^{-1}$	$E_3, \text{ кДж/моль}$	n	l
Mg	$1,9 \cdot 10^{11}$	167	0,3	0,4
Al	$2,7 \cdot 10^{13}$	141	0,5	0,6

Спалахування магнію при зовнішньому нагріві. Зважаючи на високу хімічну активність та легкість випаровування при порівняно низьких температурах (до 423 К), магній належить до найбільш легкозаймистих металів. Його займання в повітрі можливе навіть у формі великих шматків або пластинок за температури в межах 873...923 К. Магній здатний окислюватися не лише в газових середовищах, що містять молекулярний або атомарний кисень у вільному стані. Процес окиснення магнію також відбувається в деяких газах, де кисень перебуває у зв'язаному стані, наприклад у CO_2 . При займанні в сумішах кисню з аргоном горизонтально розташованих магнієвих стрічок шириною $2,9 \cdot 10^{-3}$ м, довжиною $8 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-1}$ м і товщиною приблизно $1,5 \cdot 10^{-4}$ м посередині між електродами (займання проводилось шляхом електронагріву стрічки) виникало парофазне полум'я у вигляді тору, який оточував стрічку. Розповсюдження цього полум'я вздовж стрічки приводило до займання всього зразку. Зазначено, що цей процес розпочинався за температур, значно нижчих за температуру плавлення магнію. Інтенсивність світіння полум'я зростала до максимального значення за період менше ніж 10 мс. Типовий характер займання залишався практично незмінним незалежно від тиску та концентрації кисню. Проте було встановлено, що займання частинок магнію відбувається не за дифузійним, а за гетерогенним механізмом, який обумовлений хімічними реакціями на поверхні частинок. Внаслідок екзотермічного ефекту температура частинки підвищується до значення, при якому проходить інтенсивне випаровування металу, яке приводить до появи дифузійного полум'я. В суміші $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ займання магнієвих стрічок проходить тільки при відносно високих значеннях тисків і мольних часток кисню (рис. 1.18). В іншій області спостерігається тільки короткий спалах, за яким не слідує горіння. Крім цього, в суміші $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ магнієва стрічка не спалахує зовсім.

Встановлено, що температура спалахування одиночних частинок Mg розміром 15...55 мкм перебуває в межах 923...953 К і зростає при зменшенні діаметра частинок. Однак при підвищенні концентрації частинок Mg

спостерігається зворотна залежність, яка пояснюється зменшенням втрат тепла із внутрішніх областей. Значення температур спалахування магнію у повітрі та вуглекислому газі наведено в табл. 1.13.

При спалахуванні магнію в кисні температура також залежить від тиску: при атмосферному тиску вона дорівнює 896 К, із зростанням тиску вона зростає і при тиску 10^6 Па досягає 918 К. Для відносно крупних сферичних частинок Mg у суміші кисню з азотом отримані значення температур спалахування, наведені у табл. 1.14.

Таблиця 1.13

Температура спалахування Mg (К)

$P = 1,013 \cdot 10^5$ Па		$P = 15,2 \cdot 10^5$ Па			
Сухе повітря	Вологе повітря (1,8 ваг. % H_2O)	Сухий CO_2	Вологий CO_2 (1,2 ваг. % H_2O)	Сухий CO_2	Вологий CO_2 (0,08 ваг. % H_2O)
918	883	1153	923	1193	1053

Таблиця 1.14

Температура займання частинок Mg, К

δ , мкм	520	1000	1470
T_{cn} (21 % O_2)	903	898	896
T_{cn} (1 % O_2)	925	916	913

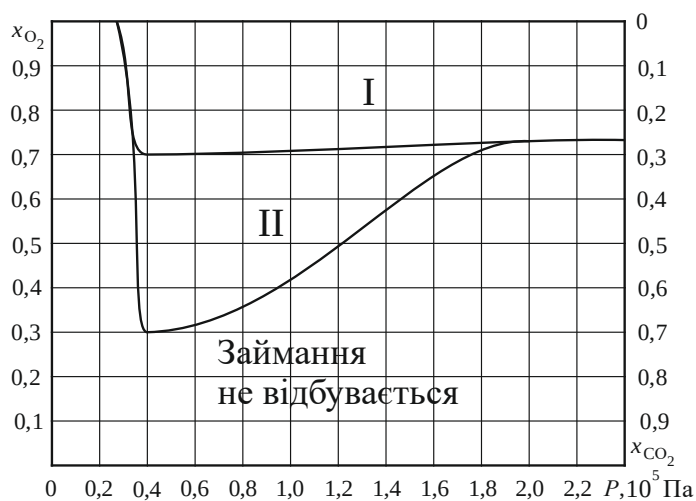


Рисунок 1.18 - Режими спалахування манієвої стрічки у суміші газів O_2 та CO_2 (x — мольні частки).

Значення температури займання частинок магнію в повітрі представлено на рис. 1.19 – 1.21.

Отже, всі проведені експерименти вказують на те, що спалахування магнію відбувається при температурах, на яких оксидна плівка на частинках залишається твердою. При цьому різниця у точках зору на характер спалахування частинок пояснюється різницею у розумінні структури оксидної плівки, яка покриває частинку Mg.

Наприклад, з одного боку, оскільки для Mg критерій Піллінга-Бедворса менший одиниці, оксидна плівка, яка є крихкою, не має захисні властивості. В результаті швидкість окиснення лімітується швидкістю гетерогенної реакції.

З другого боку, під крихким шаром основної маси оксиду на поверхні частинки існує тонкий шар Mg, дифузія окиснювача, який і лімітує швидкість окиснення частинок Mg при їх займанні у газофазному активному середовищі.

Дослідження процесу спалахування нерухомо підвішених сферичних частинок магнію (активністю не нижче 99 %) діаметром 100...1000 мкм, проведене за допомогою малоінерційних термопар і швидкісної мікрокінозйомки, показало, що в усіх середовищах (повітря, суміш кисню – аргон, вуглекислий газ, водяна пара) спалахування Mg носить гетерогенний характер. Моменту спалахування передують реакції, які проходять на поверхні частинки. При спалюванні магнієвих часток у повітрі або суміші кисень – аргон процес окиснення і спалахування розвивається рівномірно по всій поверхні частинки. Спалахування проходить при температурах поверхні частинок, які перевищують температуру плавлення Mg (920...970 K). Конденсований оксид магнію в цих умовах являє собою пористу плівку. Суміш парів магнію з окиснювачем оточуючого середовища, яка утворюється при нагріві навколо частки, підпалюється від нагрітої частки. Це приводить до появи симетричного сферичного фронту полум'я – зони взаємодії парів Mg з киснем, яка зростає.

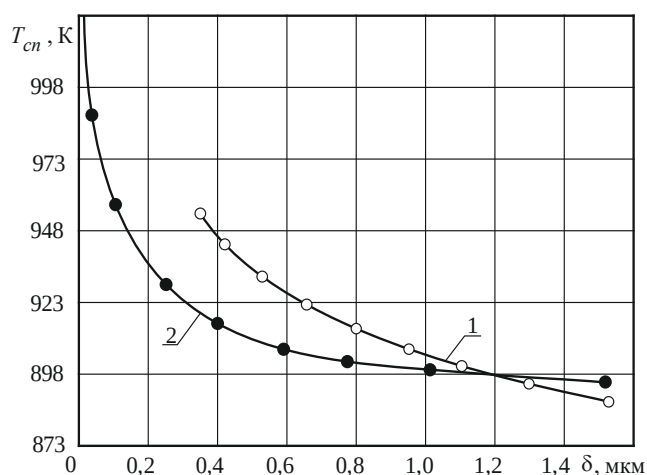


Рисунок 1.19 - Залежність температури спалахування частинок магнію у повітрі (2) і суміші 35 % H_2O + 65 % N_2 (1) від їх середнього розміру ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

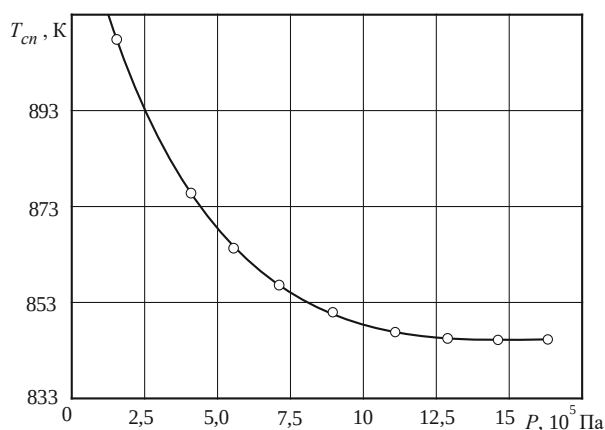


Рисунок 1.20 - Залежність температури спалахування частинок магнію в суміші 35 % H_2O + 65 % N_2 від зовнішнього тиску ($\delta = 0,15$ мкм).

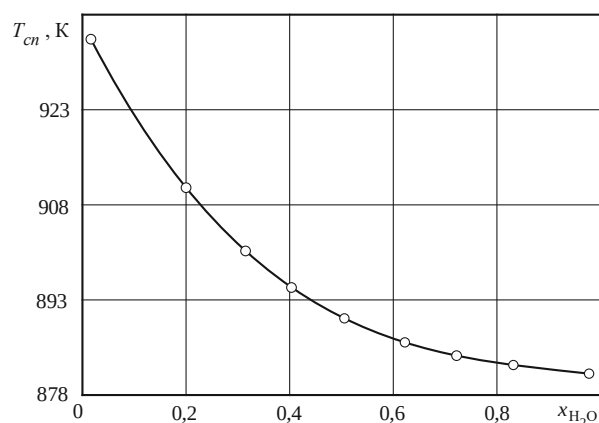


Рисунок 1.21 - Залежність температури спалахування частинок магнію від масової частки водяної пари ($\delta = 0,15$ мкм; $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па).

Таким чином, процес спалахування Mg являє собою нестационарний процес горіння, при якому має місце перехід реакції з поверхні частинки у зовнішній об'єм. Тривалість формування зони світіння для частинок розміром 100...1000 мкм складає 0,1...1 мс (наприклад, для частинок діаметром 250 мкм час індукції $\tau_u = 0,8$ мс). При спалюванні частинок магнію у вуглекислом газі (температура середовища 290 К) встановлені суттєві відмінності в розвитку

процесу спалахування порівняно з повітряним середовищем або середовищем кисень – аргон. В цьому випадку на поверхні частинки спостерігаються локальні джерела, в яких проходить спалахування; при цьому утворюється неоднорідна зона світіння, яка складається із сукупності окремих факелів, у яких проходить взаємодія парів Mg з вуглекислим газом. Встановлено, що на температуру спалахування впливає концентрація частинок магнію. Наприклад, температура спалахування конгломератів частинок, зчеплених між собою, нижча температури спалахування одиночних частинок. За результатами досліджень, де в сумішах кисню з азотом та аргонном спалювались зразки конгломератів з еквівалентними діаметрами 0,57 і 0,8 та пористістю (відношенням об'єму пустот до об'єму конгломерату) 0,5, були отримані значення температур спалахування відповідно 876 К і 867 К (зразки пресувалися з частинок Mg із середнім діаметром приблизно 12 мкм). Водночас межа спалахування підвищувалась із зменшенням вмісту кисню (табл. 1.15).

Спалахування алюмінію при зовнішньому нагріві. Встановлено, що перед моментом займання частинок алюмінію відбуваються різні перетворення в оксидній плівці, яка покриває метал. Одним із таких перетворень є розтріскування плівки при нагріванні частинки, оскільки коефіцієнт термічного розширення Al_2O_3 в три рази менший за коефіцієнт термічного розширення алюмінію. Це призводить до утворення тріщин, які заповнюються чистим металом, що отримує доступ до окиснювального середовища. Ймовірність розтріскування оксидної плівки зростає зі збільшенням швидкості нагріву частинок. Другим фактором, що сприяє підвищенню швидкості окиснення частинок алюмінію, є плавлення оксидної плівки. Цей процес значно знижує дифузійний опір оксидної плівки потоку газоподібного окиснювача, що інтенсифікує процес займання частинок. Третім моментом, що може мати місце при займанні частинок і крапель алюмінію, є реакція взаємодії між алюмінієм та оксидом, що покриває метал.

Таблиця 1.15

Температура спалахування конгломератів Mg (розмір 0,8 мм)

Вміст компонентів, %			T_{cn}, K
O ₂	N ₂	Ar	
21	79	—	865
4	96	—	867
4	16	80	867
1	4	95	870
1	99	—	898

Згідно з результатами досліджень, встановлено, що займання частинок алюмінію відбувається при температурах вище температури плавлення алюмінію (933 K). У середовищі, яке створюється при горінні сумішей пропан-кисень-азот, спостерігалось займання частинок алюмінію розміром до 100 мкм при часі перебування їх у полум'ї більше 20...35 мс, що відбувалося при температурі, близькій до температури плавлення оксиду алюмінію. Зі збільшенням надлишку кисню межа займання по температурі зменшувалася, хоча цей вплив був слабо виражений. При цьому температура займання практично не залежала від вологості середовища. Вплив розміру частинок на температуру середовища, при якому спостерігалось займання, відсутній.

Результати досліджень оцінки температури займання T_{cn} для частинок алюмінію розміром 35...45 мкм описуються наступною формулою:

$$T_{пл} - T_3 = A \cdot C_{ок}^{0,41}, \quad (1.25)$$

де $T_{пл}$ – температура плавлення оксидної плівки, $C_{ок}$ – концентрація кисню, A – коефіцієнт пропорційності.

Згідно з експериментальними даними, нерухомі частинки алюмінію, що нагріваються в повітрі та водяній парі, не займались до температури 2100 K. Однак у структурі частинки спостерігалися значні зміни, такі як розтріскування оксидної плівки, що призводило до утворення швів, через які активний метал міг проникати в тріщини і взаємодіяти з окиснювальним середовищем. Тривале перебування частинки при температурі 2100 K не викликало значних змін її розмірів. Займання частинки у повітрі відбувалося в

паровій фазі, і інтенсивність світіння поступово збільшувалася. При нагріванні краплі алюмінію в інертній атмосфері, а також при швидкій заміні інертного середовища на кисень, займання відбувалося при температурі краплі порядку 1273 К. Дослідження займання частинок алюмінію розмірами до 50 мкм у суміші кисню з аргоном та азотом показало, що температура займання залежала як від діаметра частинок, так і від вмісту кисню в середовищі, що підтверджується відповідними графічними даними (рис. 1.22). Отримано емпіричну формулу, що зв'язує температуру спалахування T_{cn} з температурою плавлення оксиду $T_{пл.ок}$ (2300 К), діаметром частинки δ (мкм), відносним об'ємним вмістом кисню C_k та коефіцієнтом теплопровідності середовища λ (Дж/м·с·К) при температурі $T = 0,5 \cdot (T_0 + T_{пл.ок})$, де $T_0 = 293$ К – початкова температура частинок:

$$T_{cn} = T_{пл.ок} - \frac{250 \cdot C_k \cdot \delta}{\lambda} \exp(-0,85\sqrt{\delta}). \quad (1.26)$$

У проведених експериментах з тонкими алюмінієвими дротинками було показано, що процес спалахування значною мірою залежить від складу газового середовища. У разі, коли кисень у навколишньому середовищі перебуває в зв'язаному стані (наприклад, у вигляді водяної пари або двоокису вуглецю), спалахування відбувається в газовій фазі до того, як оксидна плівка на металевій частинці руйнується. Пара розплавленого металу здатна дифундувати через оксидну плівку, де вона вступає в реакцію з киснем, утворюючи характерний ореол парофазного полум'я.

У випадку, коли кисень виступає основним окислювальним агентом, спалахування зазвичай відбувається після того, як оксидна плівка розплавляється, її руйнування паром металу та контакт розплавленого металу з окиснювачем. Цей процес залишається подібним незалежно від активності середовища (наприклад, концентрації інертного газу-розчинника) або типу газу-окиснювача (такого як H_2O , CO_2 тощо). Досліджувалися алюмінієві нитки довжиною $6...7 \cdot 10^{-2}$ м, діаметром від 30 мкм до 150 мкм. (чистота алюмінію складала 99,96 %). Встановлено, що в окислювальному середовищі, при

нагріванні до температури спалахування, руйнування дротинок не спостерігається, незважаючи на плавлення алюмінію, і на поверхні зразка утворюється товста оксидна плівка. Однак, при нагріванні нитки в інертному середовищі, тонка природна оксидна плівка не забезпечує необхідної цілісності зразка, і нитка руйнується, досягаючи температури плавлення алюмінію. У цьому випадку для штучного збільшення товщини оксидної плівки використовувався метод анодного окислення. При нагріванні нитки у середовищі кисню в залежності від потужності, що подається, спостерігається три режими процесу: 1 – повільне окиснення; 2 – спалахування; 3 – механічне руйнування без спалахування (рис. 1.23, 1.24). Для нитки діаметром 50 мкм перший режим відповідає приведений потужності P від 0 до $1,5 \cdot 10^6$ Дж/м²·с, другий – від $1,5 \cdot 10^6$ Дж/м²·с до $5,1 \cdot 10^6$ Дж/м²·с, третій – більше $5,1 \cdot 10^6$ Дж/м²·с. Спалахування нитки у кисні, як показала швидкісна кінозйомка, відбувається раніше, ніж порушується цілісність зразка. Температура спалахування T_{cn} має слабку залежність від потужності нагріву. Значення критичної приведеної потужності P (при яких режим повільного окиснення переходить у режим спалахування), а також температури спалахування від швидкості потоку кисню V та діаметру нитки d наведені у табл. 1.16. З цієї таблиці видно, що у середовищі O_2 температура спалахування, яка фактично представляє собою температуру, при якій відбувається зрив теплової рівноваги, може бути суттєво нижче температури плавлення оксидної плівки.

Встановлено, що у середовищі азоту алюмінієві нитки не спалахували в усьому діапазоні зміни потужностей нагріву. У суміші кисень + азот спалахування відбувалося тільки при вмісті кисню більше 20 %. Температура спалахування в діапазоні концентрацій O_2 від 20 % до 100 % практично залишалася сталою (незалежно від подаваної потужності нагріву). Наприклад, для дротинок діаметром 50 мкм при $V = 24 \cdot 10^{-2}$ м/с T_{cn} складала 2123 К. Поблизу концентраційної межі нитка спалахувала у одній точці; при її перегоранні фактично не виникав факел полум'я.

Таблиця 1.16

Характеристики спалахування алюмінієвої нитки у чистому кисні

d , мкм	V , 10^{-2} м/с	P^* , 10^5 Дж/м ² ·с	T_{cn} , К	d , мкм	V , 10^{-2} м/с	P^* , 10^5 Дж/м ² ·с	T_{cn} , К
30	0	23,9	2273	40	50	21,8	2073
	5	24,4	2273		0	14,2	2273
	41	25,5	2073		11	15,0	2223
	50	26,7	2073		21	15,5	2173
40	0	18,6	2273		30	15,7	2043
	11	18,9	2173		43	16,3	2013
	21	19,6	2173		57	16,5	1913

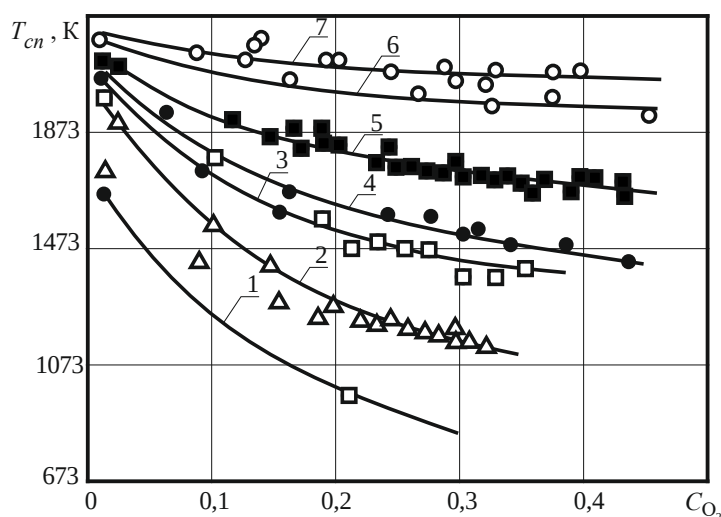


Рисунок 1.22 - Залежність температури займання частинки алюмінію від відносного вмісту кисню у навколишньому середовищі: 1 – $d_m = 10$ мкм; 2 – $d_m = 20$ мкм; 3 – $d_m = 30$ мкм; 4 – $d_m = 40$ мкм; 5 – $d_m = 50$ мкм; 6 – $d_m = 60$ мкм; 7 – $d_m = 70$ мкм; ■, □, ●, ○, Δ – експериментальні точки.

У вуглекислому газі спостерігалось те ж три режими спалахування, що й у чистому кисні. Температура спалахування не залежала від подаваної потужності (у межах цього режиму) та була вельми близька до температури плавлення оксидної плівки Al ($T_{cn} = 2273...2343$ К).

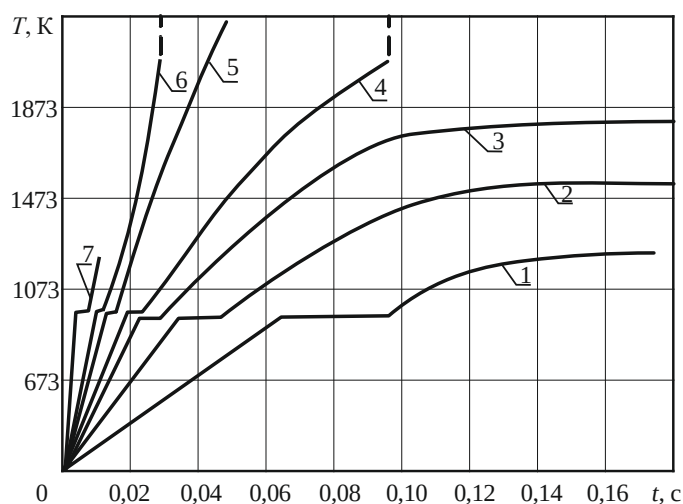


Рисунок 1.23 - Термограми нагріву алюмінієвих ниток діаметром 50 мкм у O_2 при швидкості потоку $21 \cdot 10^{-2}$ м/с: 1, 2, 3 – режим окислення; 4, 5, 6 – режим спалахування; 7 – режим механічного руйнування за рахунок температурних напружень.

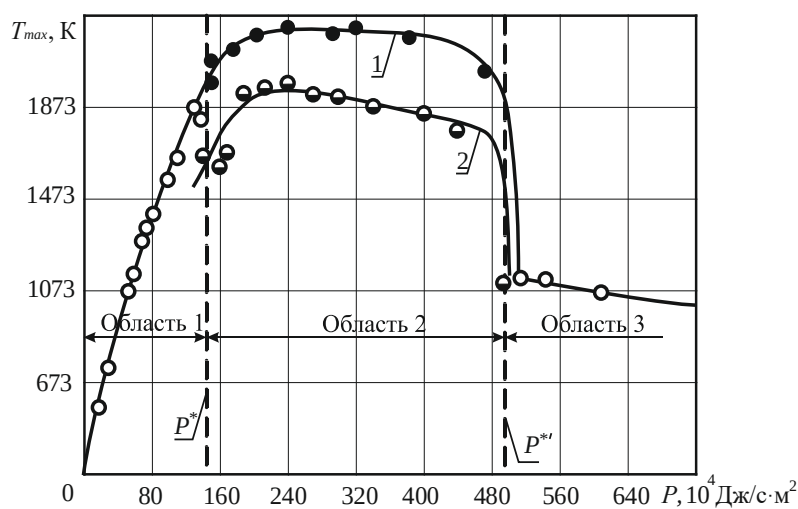


Рисунок 1.24 - Залежність $T_{max}(P)$ ниток діаметром 50 мкм у середовищі O_2 : 1 – швидкість потоку $21 \cdot 10^{-2}$ м/с; 2 – швидкість потоку $60 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Варто зазначити, що аналіз рівнянь теплового балансу та кінетичних законів окиснення вказує на можливість зведення процесу спалахування ниток до процесу спалахування частинок за умови виконання певних умов моделювання:

$$T^* = T_c; r' = \frac{3}{2} r; \alpha_k = \alpha'. \quad (1.27)$$

Тут r – радіус нитки; r' – радіус частинки; α' – коефіцієнт тепловіддачі частинки; α_k – коефіцієнт тепловіддачі нитки; T_z – температура газу у момент спалахування частинки; T^* – температура, що визначається з умови теплової рівноваги нитки у інертному середовищі:

$$P^* = \alpha_k (T^* - T_0) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^{*4} - T_0^4). \quad (1.28)$$

1.4. Огляд та аналіз теоретичних та експериментальних досліджень процесу горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей при різних зовнішніх умовах

Одними з важливих параметрів, що характеризують пожежонебезпечні властивості виробів на основі досліджуваних піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей при їх передчасному спрацюванні (наприклад, в умовах пожежі у складських приміщеннях, де вони зберігаються, або при їх транспортуванні в умовах локальних нагрівів поверхні виробів, а також в умовах пострілу та польоту виробів при ударних термовпливах на бокові поверхні їх металевих корпусів тощо) є температура продуктів згорання, вміст в них високотемпературного конденсату та швидкість їхнього горіння, які визначають в цілому час спрацювання зарядів сумішей та характер розвитку їхнього горіння у зазначених умовах (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски). Це пов'язано з тим, що при виникненні та розвитку горіння зарядів сумішей у замкненому, ізолюваному об'ємі під металевим корпусом виробу утворюється велика кількість високотемпературних газоподібних та конденсованих продуктів згорання, температура та тиск яких постійно зростають. Внаслідок цього прискорюється процес горіння сумішей (суттєво збільшується швидкість горіння сумішей із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску) із подальшим швидким руйнування виробів та утворенням, як зазначалося вище, багаточисельних чинників пожежі для оточуючих об'єктів, пускових установок та

обслуговуючого персоналу тощо. Тому важливо знати температуру та склад продуктів згорання сумішей, швидкість протікання процесу горіння у вказаних умовах. Останнє необхідне для прогнозування часу горіння зарядів сумішей в залежності від технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів, величини добавки органічного та неорганічної речовини, природи металевго пального) та зовнішніх умов (температури нагріву, тиску навколишнього середовища), а також для визначення областей стійкого, стабільного розповсюдження горіння по зарядам сумішей та його можливі граничні режими в цих умовах. Це дозволяє на стадії проектування та стендових випробувань виробів розрахунковим шляхом вибирати оптимальні режими згорання зарядів сумішей в умовах їхнього передчасного спрацьовування при зовнішній термодії, що не призводять до руйнування виробів та виникнення різних пожежонебезпечних ситуацій.

Теоретичні дослідження процесів горіння сумішей. Теоретичні методи розрахунку основних характеристик процесу горіння конденсованих сумішей металічних пальних із різними окиснювачами, добавками органічних та неорганічних речовин, до яких належать температура та склад продуктів згорання, а також швидкість горіння, знаходять широке застосування у практиці проектування виробів з досліджуваними сумішами. Водночас по вмісту металевго пального вказані суміші діляться на суміші з невеликим його вмістом (до 15...20 %), до яких відносяться, в основному, сумішеві тверді палива (СТП), та на суміші із великим вмістом металу (до 60...70 %) – це різноманітні піротехнічні суміші, включаючи досліджувані піротехнічні багатокомпонентні нітратно-металізовані суміші.

Термодинамічні методи розрахунку температури та складу продуктів згорання піротехнічних сумішей. Варто зауважити, що визначення температури та складу продуктів згорання нітратно-металізованих сумішей є виключно складною задачею внаслідок зміни хімічного складу газової фази, що обумовлено горінням та випаровуванням частинок металу, багатостадійністю процесу горіння тощо. Для проведення розрахунків

необхідні дані про індивідуальні властивості речовин у вихідному стані, механізми та швидкості хімічних реакцій, які не для усіх речовин відомі в теперішній час. Окрім того, високі температури горіння та хімічна активність продуктів згорання сумішей ускладнюють безпосереднє вимірювання. Тому термодинамічні методи, які ідеалізують процес горіння, є основним засобом отримання інформації про температуру та склад продуктів згорання різних сумішей. Водночас найбільш успішно термодинамічні методи були використані для розрахунку температури та складу продуктів згорання СТП, оскільки вони добре вивчені та широко апробовані на практиці [20, 24, 102]. Проте практичне використання цих методів для піротехнічних сумішей із великим вмістом металевого пального виявило їх недостатню точність (порівняння результатів розрахунків з окремими експериментальними даними свідчить, що відмінність між ними може досягати до 30...40 %). Це пояснюється тим, що піротехнічні суміші відрізняються від твердих палив та мають значно більший вміст металевого пального (до 60...70 %), що призводить до суттєвої фазової нерівноважності продуктів згорання. В роботах [33, 49, 65, 84, 97, 116 – 120, 122 – 124, 128, 132, 146, 152, 188, 190] цей факт було враховано в методах термодинамічних розрахунків, що дозволило знизити відносну похибку до 10...12 %.

Суть використовуваного у теперішній час методу термодинамічного розрахунку з врахуванням фазової нерівноважності продуктів згорання полягає в наступному. Продукти згорання сумішей, загалом, складають багатокомпонентну гетерогенну суміш, яка включає як гази, так і конденсовані (рідкі чи тверді) речовини. Гази в цих продуктах частково дисоційовані і іонізовані. Для визначення складу такої гетерогенної суміші необхідно врахувати механізми та кінетику всіх реакцій, що в ній протікають. Однак при достатньо високих температурах, коли швидкості прямої і зворотної реакції є великими і однаковими, суміш зазвичай перебуває в хімічній рівновазі, що дозволяє визначити її склад за допомогою термодинамічного розрахунку. Як зазначалося раніше, термодинамічний розрахунок дає точне визначення

складу продуктів високотемпературної реакції, за умови, що кінетика процесу не має значного впливу. Втім, у гетерогенних сумішах з високим вмістом металу, навіть при високих температурах, кінетичні процеси, пов'язані з конденсованими продуктами, не можна ігнорувати. Зокрема, при горінні сумішей найбільш повільними кінетичними процесами є випаровування та горіння крапель і частинок металу. Характерною особливістю нерівноважних гетерогенних систем є різні температури для різних компонентів. Наприклад, температура випаровуючої краплі залежить від тиску та температури навколишнього середовища і завжди є нижчою за температуру навколишнього середовища. Тому температура частинки металу, що горить, також відрізняється від температури навколишнього середовища. Температури газових компонентів, включаючи пари металу та дрібнодисперсні окисні і сажові частинки (діаметром кілька мікрон і менше), можна вважати рівними. За умови заданого рівня випаровування та окислення металу, це відповідає «квазістаціонарному» складу продуктів згоряння в системі газу – дрібнодисперсні конденсовані частинки. Саме ця обставина і дозволяє здійснювати термодинамічний розрахунок гетерогенних систем із врахуванням фазової нерівноважності.

Розглянемо Perezbagachenu горючими компонентами систему, що містить метал, вуглець, водень та кисень. Вміст елементів в 1 кг початкової суміші у грам-атомах (г-ат) позначимо відповідно (Me) , (C) , (H) і (O) . Очевидно, що метал в кількості $[(Me)-(O)]$ г-ат залишиться неокисленим і випаровуватиметься. Ступінь випаровування металу φ можна визначити через наступне співвідношення:

$$\varphi = 1 - \frac{(Me^*)}{[(Me)-(O)]}, \quad (1.29)$$

де (Me^*) – кількість металу, що не випарувався, в 1 кг початкової суміші. Отже, для заданого ступеня випаровування металу φ можна, скориставшись співвідношенням (1.29), встановити в початковому складі кількість металу, що випарувався:

$$(Me^*) = (1-\varphi) \cdot [(Me)-(O)]. \quad (1.30)$$

Вказану кількість металу розглядаємо як додатковий п'ятий елемент Me^* , відмінність якого від «звичайного» елемента Me полягає в тому, що він штучно «позбавлений» можливості випаровуватися, для чого приписуємо йому максимально можливе значення теплоти сублімації. Звідси випливає, що при такій умові в продуктах згорання практично не буде парів Me^* . Інший Me в кількості $[(Me)-(O)-(Me^*)]$ г-ат при будь-якому значенні $\varphi \leq \varphi_{max}$ присутній в продуктах згорання тільки в пароподібному вигляді. Далі по аналогії із ступенем випаровування визначимо повноту окислення металу ψ виразом:

$$\psi = 1 - \frac{(Me^{**})}{(O)}, \quad (1.31)$$

де (Me^{**}) – кількість металу, що не окислився, в г-ат у 1 кг початкової суміші. З виразу (1.31) випливає, що:

$$(Me^{**}) = (1-\psi) \cdot (O). \quad (1.32)$$

Щоб «ізолювати» отриману кількість металу (Me^{**}) розглядаємо метал Me^{**} як новий, шостий елемент, що має такі ж властивості, як і метал Me^* . На утворення оксиду магнію, таким чином, залишається лише $[(O)-(Me^{**})]$ г-ат металу. «Виводячи» з реакційноздатних продуктів (Me^{**}) г-ат металу, ми одночасно “звільняємо” $[(O)-(Me^{**})]$ г-ат кисню, який якщо не прийняти відповідних “заходів”, прореагує з пароподібним металом Me . Щоб цього не відбулося, (O^*) г-ат кисню необхідно також “виділити” в окремий елемент, властивості якого повністю співпадають з властивостями кисню O . Кисень O^* утворює ті ж самі з'єднання, що і кисень O , тобто CO^* , CO_2^* , O^*H , H_2O^* , HSO^* і ін., за винятком оксиду металу MeO^* . При цьому, після розрахунку рівноважного складу необхідно додати мольні частки CO та CO^* , CO_2 та CO_2^* , H_2O та H_2O^* .

Отже, для розрахунку складу продуктів згорання з врахуванням ступеня випаровування φ і повноти окислення металу ψ , початкову суміш, у 1 кг якій міститься (Me) , (C) , (H) і (O) г-ат відповідних елементів, умовно замінюємо

сумішшю, у 1 кг якої міститься (Me) г-ат металу, (Me^*) г-ат металу, (Me^{**}) г-ат металу, (C) г-ат вуглецю, (H) г-ат водню, (O) г-ат кисню, (O^*) г-ат кисню. В продуктах згоряння цієї умовної суміші необхідно враховувати наступні компоненти: $Me_K, Me, MeO_K, MeO, MeH, MeOH, Me(OH)_2; Me_K^*, Me^*; Me_K^{**}, Me^{**}; C_K, C, CH, CH_2, CH_3, CH_4$ і т. д.; $CO, CO_2; CO^*, CO_2^*; H, H_2, OH, H_2O, O_2, O; O^*H, H_2O^*, O^*, O_2^*; HCO, H_2CO; HCO^*, H_2CO^*$.

Рівняння збереження енергії в даному випадку є рівністю повних тепловмістів початкової суміші і продуктів згорання. Повний тепловміст продуктів згоряння обчислюється з урахуванням того, що температура T^* для Me_K^* , та температура T^{**} для Me_K^{**} не рівні температурі T , а є її функціями, а також визначаються тиском і властивостями навколишнього середовища:

$$I_{пр.зг} = I_{ривн}(T) + I_{Me_K^*}(T^*) + I_{Me_K^{**}}(T^{**}). \quad (1.33)$$

Тут $I_{ривн}(T)$ – повний тепловміст “квазірівноважної” частини продуктів згорання при температурі T ; $I_{Me_K^*}(T^*)$ – повний тепловміст металу, що випаровується, при температурі T^* , визначуваної згідно теорії випаровування крапель металу; $I_{Me_K^{**}}(T^{**})$ – повний тепловміст вигоряючого металу при температурі T^{**} , визначуваної згідно теорії горіння крапель металу з рівняння, аналогічного (1.30).

Методика термодинамічного розрахунку з урахуванням фазової нерівноважності базується на тих самих рівняннях, що й при рівноважному розрахунку. Однак, замість рівняння матеріального балансу використовується рівняння (1.33).

Математичне моделювання процесу горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. На сьогоднішній день найбільш детально у теорії горіння вивчені гомогенні газові суміші, летючі ВР, сумішеві тверді палива (СТП) та піротехнічні нітратно-металеві суміші [30, 35, 144]. В основі моделі горіння цих систем лежить модель горіння

Зельдовича-Беляєва, яка є найсучаснішою в даний час моделлю горіння [30, 35].

Модель горіння гомогенних газових сумішей та летких ВР Зельдовича-Беляєва. Згідно з цією моделлю, прогрів реагентів гомогенної газової суміші, що вступають у реакцію, здійснюється за рахунок передачі тепла із зони реакції (фронту горіння). У цьому випадку в системі відліку, пов'язаної з фронтом горіння гомогенної газової суміші, має місце її перебіг у зону реакції зі швидкістю, що дорівнює лінійній швидкості горіння, а тепло, що виділяється хімічними реакціями, передається назустріч потоку.

При припущенні, що вихідна гомогенна газова суміш та продукти є ідеальними газами, теплопередача випромінюванням, а також втрата тепла у навколишнє середовище відсутні; коефіцієнти дифузії газових компонентів однакові та рівні коефіцієнту температуропровідності суміші; швидкість реакції від температури визначається ареніусівською залежністю і тепловиділення здійснюється у вузькому інтервалі температур ($\sim RT_c^2/E$) поблизу температури горіння T_c , з рівнянь теплопровідності та дифузії можна отримати такий вираз для лінійної швидкості горіння:

$$u = Z \cdot \sqrt{n!} \cdot \bar{P}^{\frac{n}{2}-1} \cdot \left(\frac{T_0}{T_c}\right)^{\frac{n}{2}} \cdot \left(\frac{RT_c^2}{E}\right)^{\frac{n+1}{2}} \cdot \frac{e^{-\frac{E}{2RT_c}}}{(T_c - T_0)^{\frac{n+1}{2}}} \quad (1.34)$$

де Z – передекспонент (м/с); n – порядок реакції; $\bar{P} = \frac{P}{P_a}$ (P – зовнішній тиск; $P_a = 10^5$ Па); T_0 – початкова температура.

Припущення, що завдання вирішується в стаціонарній одновимірній плоскій постановці і без урахування зовнішніх сил, є загальними для всіх моделей горіння, що описуються нижче. Тому ці припущення не потребують окремого згадування в кожному випадку.

На сьогодні існує лише одне пряме порівняння наведеної вище моделі з експериментальними даними, яке було проведено на прикладі найпростішої бімолекулярної реакції горіння суміші озону з киснем. Механізм цієї реакції не залежить від температури, а кінетика є добре вивченою. Результати

показали, що обчислені та експериментально виміряні швидкості горіння збігаються за порядком величини.

Основною складністю для прямого порівняння розрахункових і експериментальних результатів, а отже, і для прогнозування зміни швидкості горіння гомогенних газових сумішей залежно від початкової температури та зовнішнього тиску, є ускладнення кінетики та механізму реакції при високих температурах, характерних для фронту полум'я. Це пов'язано з наявністю паралельних реакцій, утворенням значних кількостей проміжних продуктів і активною їх участю в процесі горіння, що ускладнює механізм порівняно з дослідженими реакціями на передполум'яних етапах при низьких температурах. Безпосереднє вивчення кінетики та механізмів реакцій при високих температурах є складним завданням і на даний момент не вирішене для більшості горючих газових сумішей. Усі ці відхилення від спрощених кінематичних схем, закладених в вихідну модель горіння, а також відсутність повних даних про кінетику хімічних реакцій в області високих температур, суттєво обмежують область застосування кількісних результатів цієї моделі. Проте, якщо кінетика реакцій при високих температурах є відомою або максимально простою (наприклад, механізм реакцій слабо залежить від температури), то згідно з викладеною моделлю можна порівняно просто розраховувати абсолютні значення швидкості горіння, що має важливе практичне значення.

Внаслідок того, що горіння летких ВР відбувається в газовій фазі, представлена вище модель горіння гомогенних газових сумішей може бути повністю застосована для розрахунку швидкості горіння летких ВР. Однак, з тих самих причин, що й для гомогенних газових сумішей, безпосереднє порівняння розрахункових і експериментальних результатів є складним і на даний момент здійснене лише для найпростішої реакції розпаду нітрогліколю [35, 144]. Було встановлено, що для залежності швидкості горіння від початкової температури між розрахунком та експериментом є гарна згода, хоча модель і не в змозі пояснити експериментально встановлений вплив на

вказану залежність зовнішнього тиску. Порівняння розрахункової залежності швидкості горіння від зовнішнього тиску з експериментальними даними свідчить, що в області підвищених тисків модель також розходиться з експериментом. Тим не менш, незважаючи на деяку різницю між результатами розрахунків та експериментом, модель горіння, в основному, правильно дозволяє отримувати розрахунковим шляхом абсолютні значення швидкості горіння летких ВР, кінетика розпаду яких, так само як і у разі горіння гомогенних газових сумішей, є найпростішою або добре вивченої в області високих температур.

Модель горіння СТП Лейпунського-Новожилова. Приймається наступна схема процесу горіння [30, 35]: газоподібні продукти розкладання окиснювача захоплюють частинки пального у газову фазу; при русі частинок пального на їх поверхні відбувається хімічна реакція, тепло від якої йде на нагрівання газу та газифікацію нових порцій твердого порошу. Основними припущеннями є такі: СТП є механічною сумішшю двох різних за своїми властивостями речовин, одна з яких (що важко газифікується – пальне) вкраплена у вигляді куль певного діаметра d в інше (що легко газифікується – окиснювач); теплопередача випромінюванням та втрати тепла у навколишнє середовище відсутні; горюча суміш – стехіометрична, а хімічна реакція є реакцією першого порядку, причому такою, що з однієї молекули окиснювача виникає одна молекула продукту; тиск у області, де відбувається горіння, постійний; займання частинки пального відбувається тоді, коли температура навколишнього газу досягає температури спалахування T_c , що визначається зі співвідношення

$$1 + \frac{RT_c}{E} = \frac{2E}{RT_c \left[\ln(E \cdot q) \cdot Z \cdot d \left(\frac{\rho_0}{R} \cdot T_c^2 \right) \cdot C_2 \cdot D(T_c) \cdot \rho \right]}, \quad (1.35)$$

де Z та q – передекспонент та тепловий ефект реакції; $D(T_c)$ – коефіцієнт дифузії; ρ_0 та ρ – густини окиснювача та газу відповідно; C_2 – теплоємність газу; тепловиділення в конденсованій фазі на поверхні горіння та в газовій фазі з температурою $T < T_c$ відсутня; початкова температура порошу і температура

поверхні горіння відповідно дорівнюють 303 K і 573 K.

Шляхом розбивання всієї області горіння на три зони (тверда фаза, де $T_0 \leq T \leq T_n$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T < T_c$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T > T_c$ (є тепловиділення)) і зшивання рішень рівняння теплопровідності для кожної зони на їх межах виходить наступний вираз для лінійної швидкості горіння

$$u = \frac{D}{d} \cdot \sqrt{\frac{C_1 \cdot \bar{\chi}(T_c) \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_1}\right)^3 \cdot (T_1 - T_c) \cdot V}{C_2 \cdot (T_1 - T_0)^2}}, \quad (1.36)$$

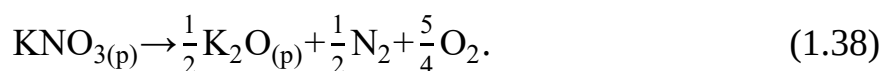
де

$$\bar{\chi}(T_c) = \frac{\mu_0}{\mu_0 + \mu_n \left(\frac{T_1 - T_0}{T_1 - T_c} - 1 \right)}; \quad (1.37)$$

μ_0 та μ_n – молекулярні ваги окиснювача та продуктів згорання;
 $T_0 = T_n - [C_1 \cdot (T_n - T_0) + L]/C_2$; T_n – температура на поверхні твердої фази;
 C_1 – питома теплоємність СТП; L – теплота випаровування окиснювача;
 T_1 – температура горіння СТП (максимальна температура у газовій фазі, яка визначається з рівності $Q = C_1 \cdot (T_n - T_0) + C_2 \cdot (T_1 - T_n)$, де Q – калорійність СТП, а T_0 – його початкова температура); V – об’ємна частка пального у твердому поросі.

Причина отриманих суттєвих розбіжностей між розрахунком швидкості горіння СТП (наприклад, чорного пороху) та експериментом (на декілька порядків), на мій погляд, полягає у наступному. По-перше, температура займання частинок вуглецю обчислювалася за допомогою критерію Д. А. Франк-Каменецького, отриманого для спалахування окремої частинки в газоподібному окиснювачі. З цієї роботи, зокрема, випливає, що для дрібних частинок зменшення їх розміру призводить до зростання температури займання (у зв’язку зі збільшенням коефіцієнта тепловіддачі). Однак для сукупності великої кількості частинок вуглецю, яка утворюється при диспергуванні пороху, положення змінюється докорінно: при постійній ваговій концентрації частинок чим менше їх розмір, тим швидше при даному

значенні температури окиснювального середовища відбувається їх спалахування. Цей факт не враховується під час виведення формули. По-друге, для випадку чорного порошу горіння частинок вуглецю розглядається у продуктах повного розкладання селітри (нітрату калію). Насправді, як показують, існуючі експериментальні дані (див. розділ 1.3), розкладання нітратів лужних металів йде через кілька стадій: на першій стадії ($623 \text{ K} \leq T \leq 923 \text{ K}$) нітрат калію перетворюється на нітрит із виділенням газоподібного кисню ($\text{KNO}_{3(\text{p})} \rightarrow \text{KNO}_{2(\text{p})} + 1/2\text{O}_2$); у міру підвищення температури в газовій фазі (в результаті розкладання нітрату калію) поряд з киснем виділяється азот та його оксиди і, нарешті, тільки при $T > 1273 \text{ K}$ відбувається повна термічна дисоціація нітрату калію з утворенням кінцевих продуктів розкладання:



Отже, поблизу поверхні порошу горіння частинок вугілля йде в атмосфері чистого кисню, що утворюється під час переходу нітрату у нітрит. У зв'язку з цим знижується затримка займання, зменшується швидкість відтоку газу від поверхні та знижуються витрати на розкладання твердого окиснювача. При розрахунках допущено також дві суттєві неточності: коефіцієнт опору частинок прийнято рівним $C_x = 10$ замість, принаймні, $C_x = 40$ ($Re \leq 0,5$); відношення густини газу біля поверхні порошу до густини порошу прийняте рівним 10^{-3} замість $1/3500$. З наведеного вище аналізу процесу термічного розкладання нітрату калію також витікає, що значення температури поверхні порошу значно занижене. По-третє, деревне вугілля, що входить до складу чорного порошу, ототожнюється з вуглецем. Таке ототожнення є неправильним, оскільки деревне вугілля містить значну кількість летких речовин і є значно більш активним паливом у порівнянні з чистим вуглецем. Для цього досить згадати, що стехіометрична суміш KNO_3 + деревне вугілля горить з високою швидкістю вже при 10^5 Па та кімнатній температурі, тоді як стехіометрична суміш KNO_3 з графітом не здатна до стійкого горіння при

$P \leq 10^7$ Па або при $T_0 \leq 473$ К. І, нарешті, якщо скористатися відомою методикою [35, 136] розрахунку затримки спалахування сукупності частинок, то для обраних під час виведення формули (1.36) значень кінетичних констант ($E = 134$ кДж/моль, $Z = 6 \cdot 10^5$ м/с) та середнього розміру частинок вуглецю $d = 15$ мкм отримаємо (при швидкості горіння порошу $0,5 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-2}$ м/с, що відповідає більш реальній температурі на поверхні розкладання порошу $T_n = 1000$ К) затримку спалахування $\tau_i = 3 \cdot 10^{-4}$ с. Такому значенню затримки при швидкості горіння порошу $0,5 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-2}$ м/с відповідає зміщення частинок на $1,5 \dots 3$ мкм.

А якщо, крім того, врахувати, що частина затримки займання «спрацьовує», коли частинки ще знаходяться у конденсованій фазі, то стає очевидною справедливність того факту, що частинки пального займаються на поверхні порошу, а не далеко від неї (як було прийнято при виведенні формули (1.36)).

Таким чином, при виведенні виразу для швидкості горіння СТП були допущені суттєві неточності, які, мабуть, і спричинили таку велику розбіжність між розрахунком і експериментом.

Моделі горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. У теперішній час достатньо повно вивчено механізм горіння двокомпонентних сумішей (метал + нітратовмісний окиснювач) [14 – 17, 19, 29, 41, 67, 65, 69, 85, 87, 97, 105, 106, 188], є окремі дані з вивчення механізму горіння трикомпонентних сумішей (метал + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної речовини) [107 – 109, 111, 112] та повністю відсутні дослідження механізму горіння чотирьох- та більше компонентних сумішей (метал + нітратовмісний окиснювач + добавки органічних та неорганічних речовин). В результаті були отримані математичні моделі для розрахунку швидкості розвитку горіння двокомпонентних сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву, зовнішніх тисків). В основу моделей горіння трикомпонентних сумішей (Mg + NaNO₃ + парафін, стеарин, нафталін та антрацен) була покладена розроблена

математична модель двокомпонентної суміші $Mg + NaNO_3$ з врахуванням кінетики розкладання добавки органічної речовини у κ -фазі сумішей та результатів термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів їх згоряння. Для чотирьохкомпонентних сумішей ще не розроблено математичні моделі розвитку їх горіння у різних зовнішніх умовах, що обумовлено відсутністю відомостей про фізико-хімічні процеси, які протікають у різних зонах горіння сумішей, на основі яких формується механізм їх горіння.

У теперішній час результати досліджень механізму горіння двокомпонентних сумішей (метал + нітратомісний окиснювач) знаходяться у багаточисельних монографіях, статтях та наукових роботах, що ускладнює їх практичне використання при виборі найбільш прийнятної математичної моделі для розрахунків впливу різних технологічних чинників на швидкість розвитку їх горіння, наприклад, при зовнішніх термічних впливах. Тому нижче представлено систематизацію та аналіз даних по теплофізичним та кінематичним характеристикам основних зон горіння зазначених сумішей, що дозволяють сформулювати механізм горіння сумішей у конкретних умовах та побудувати модель їх горіння.

Систематизація та аналіз механізму горіння двокомпонентних сумішей метал + нітрати лужних та лужноземельних металів. Як зазначалося вище, численні дослідження показали, що механізм горіння досліджуваних сумішей є набагато більш складним та менш вивченим ніж, наприклад, механізм горіння таких горючих систем, що широко використовуються, як гомогенні газові суміші, летючі ВР і сумішеві тверді палива (СТП). Це обумовлено складністю і різноманіттям чинників, що визначають швидкість їх горіння [35, 144]. Тому для широкого класу гомогенних газових сумішей і летючих ВР була розроблена відома модель горіння Зельдовича-Біляєва [30, 35, 144], яка не тільки пояснювала основні закономірності процесу горіння вказаних систем, але також дозволяла при відомій кінетиці процесу з достатньою точністю розраховувати їх швидкість горіння. Для більшості СТП загальноприйнятної в даний час є модель горіння Лейпунського-Новожилова,

яка також повністю відповідає результатам експериментальних досліджень. Що стосується досліджуваних сумішей, то на відміну від вказаних горючих систем, розвиток теоретичних уявлень про процес їх горіння здійснювався на прикладі, у першу чергу, суміші $Mg + NaNO_3$, як представника цілого класу сумішей, характерною особливістю яких є наявність на поверхні горіння розплавленого шару, що газифікується.

Як зазначалося вище, загальноприйнятою моделлю горіння сумішевих систем з нелетким паливом і окиснювачем, що газифікується, до яких найближче досліджувана суміш, є модель Лейпунського-Новожилова. В цій моделі приймається наступна схема процесу горіння: газоподібні продукти розкладання окиснювача захоплюють частинки пального в газову фазу; при русі частинок пального в газоподібному окиснювачі на їх поверхні відбувається хімічна реакція окислення, тепло від якої йде на нагрів оточуючого газу і газифікацію нових порцій окиснювача. Водночас вся область горіння розбивається на три зони: тверда фаза, де $T_0 \leq T \leq T_n$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T < T_c$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T \geq T_c$ (є тепловиділення). Тут T_n – температура поверхні; T_c – температура спалахування. Застосування вказаної моделі вперше було зроблено для горіння ущільнених сумішей з порошків магнію і нітрату натрію. При цьому була використана та ж схема процесу горіння, що й у моделі Лейпунського-Новожилова, але в припущенні, що в околиці поверхні суміші відведення тепла за рахунок теплопровідності газу набагато менше, тепла, що виділяється при згорянні частинок магнію. З рівняння теплового балансу к-фази суміші і побудованого аналітичного виразу для функції тепловиділення біля поверхні суміші було отримано наступний вираз для лінійної швидкості горіння, по якому проводились розрахунки. Зіставлення результатів розрахунку з експериментальними даними показало наступне. Розрахункова залежність швидкості горіння від вмісту нітрату натрію значно відрізняється від експериментальних даних, а в області малих значень $\xi_{ок}$ прямо їм суперечить. Між розрахунковими і експериментальними даними залежності

швидкості горіння від початкової температури є задовільна відповідність, а у залежності швидкості горіння від діаметру частинок магнію (особливо в області великих значень діаметра частинок магнію) спостерігається вже набагато гірший збіг розрахункових та експериментальних даних. Розрахункові дані залежності швидкості горіння від тиску зовнішнього середовища знаходиться в найрізкішій суперечності з експериментальними, оскільки ця залежність з розрахункової формули не витікає (параметри, що входять в цю формулу або слабо залежать від тиску, або взагалі від нього не залежать), тоді як експеримент вказує на досить сильну залежність швидкості горіння від тиску.

Знайдені істотні розбіжності між даними розрахунку і експерименту вказують на те, що схема Лейпунського-Новожилова в тому вигляді, в якому вона була застосована, не в змозі описати процес горіння розглядуваної суміші. Подальший розвиток моделі Лейпунського-Новожилова для досліджуваної суміші полягає у наступному. Виходячи з тих же основних допущень, що і у вказаній моделі, з рівнянь збереження маси на поверхні суміші і руху частинки магнію, що горить у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача, було отримано наступне рівняння для лінійної швидкості горіння:

$$A \cdot u^{1,8} - B \cdot u^{0,8} - C \cdot u - D = 0, \quad (1.39)$$

де A , B , C , D – коефіцієнти, залежні від складу суміші, діаметру частинок магнію, початкової температури суміші і зовнішнього тиску. Зіставлення розрахункових даних по рівнянню (1.39) з експериментальними показало наступне. При зменшенні вмісту нітрату натрію в суміші швидкість горіння зростає аж до значення $\xi_{ок} = 0,25$, а потім різко падає. Експеримент дає більш плавний характер кривої, причому експериментальне і теоретичне значення $\xi_{ок}$, відповідні максимуму швидкості горіння, приблизно однакові. Експериментальні значення швидкості горіння залежать від діаметру частинок магнію дещо слабкіше, ніж це витікає з розрахунків. Розрахункова залежність швидкості горіння від тиску (для тиску вище атмосферного) задовільно узгоджується з експериментальною, а в області знижених тисків між ними є

розбіжність. Таким чином, найбільш задовільне узгодження між розрахунковими і експериментальними даними спостерігається для залежності швидкості горіння від діаметра частинок магнію і початкової температури суміші. Між розрахунковою і експериментальною залежностями швидкості горіння від вмісту нітрату натрію (особливо в області малих $\xi_{ок}$) і зовнішнього тиску (особливо при малих значеннях P) спостерігаються істотні розбіжності. Таким чином, більш обґрунтоване застосування схеми Лейпунського-Новожилова до горіння системи $Mg + NaNO_3$ показує, що процес її горіння близький до вказаної схеми. Розбіжність між розрахунковими і експериментальними даними пояснюється наближеністю деяких допущень, при яких було отримано рівняння (1.39). Так, за температуру поверхні суміші приймалася температура активного перетворення нітрату натрію у нітрит і кисень, яка вважалася постійною і рівною 1000 К. Проте, як випливає з експериментальних даних про розкладання $NaNO_3$ (див. розділ 1.3), ця температура значно нижче 1000 К і при цьому істотно залежить від тиску таким чином:

$$T_n = A + B \cdot P, \quad (1.40)$$

де A, B – константи, що враховують вміст домішок у нітраті натрію та діапазон зміни тиску. При температурі ж 1000 К нітрат натрію розкладається вже не тільки на нітрит і кисень. Нітрат натрію розкладається на нітрит і кисень тільки до температури 823 К, а вище цієї температури в конденсованих продуктах розкладання разом з нітритом з'являється ще оксид натрію, а в газоподібних – разом з киснем ще і азот. Тому час горіння частинок магнію необхідно було, по крайній мірі, розраховувати в потоці кисню з азотом, а не чистого кисню, як це було зроблено при введенні рівняння (1.39). В загальному ж випадку для розглядуваних сумішей існує залежність $u(T_n)$. Задача, що розглядається, для сумішей нітрату натрію з магнієм в математичному плані виходить незамкнутою, тобто необхідно мати ще одне рівняння для зв'язку u з T_n . Крім того, при термодинамічних розрахунках температури та складу продуктів згоряння суміші нітрату натрію з магнієм необхідно ще враховувати наявність в

продуктах згоряння, по крайній мірі, оксиди натрію та азоту. Все це вказує на те, що схема Лейпунського-Новожилова при застосуванні її до розглядуваної суміші потребує подальшому розвитку, і, в першу чергу, шляхом замикання загальної задачі розрахунку горіння зв'язком, від якого необхідно обґрунтувати експериментально.

Вказані уточнення були зроблені на основі аналізу експериментальних відомостей про фізико-хімічні параметри зон горіння сумішей магнію з нітратом натрію (розглядались газонепроникні суміші з $K_Y = 1$; $0,4 < \alpha < 2,0$ (α – коефіцієнт надлишку окиснювача у суміші) і розміром частинок магнію набагато менше товщини зони прогрівання к-фази). Була запропонована схема перетворювання початкової суміші у продукти згоряння, згідно якої процес горіння суміші є стаціонарним, одновимірним і протікає у наступних трьох найхарактерніших зонах: зона I – прогрітий шар в к-фазі суміші, де можна знехтувати хімічними перетвореннями; зона II – реакційна зона к-фази суміші, в якій починається процес інтенсивного розкладання окиснювача та відведення частинок магнію, що спалахують, у газову фазу (г-фазу); зона III – зона тепловиділення г-фази, де дисперговані частинки металевого пального згорають в потоці продуктів розкладання окиснювача, утворюючи продукти згоряння з температурою T_c . При вказаних вище основних припущеннях про механізм горіння розглядуваних сумішей, а також в припущенні відсутності тепловтрат в навколишнє середовище і зовнішніх сил для розрахунку швидкості їх горіння була запропонована наступна система рівнянь

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda_c \cdot \frac{dT}{dx} \right) - \rho_c \cdot c_c \cdot u \cdot \frac{dT}{dx} - H_{ок} \cdot \rho_c \cdot \frac{\alpha \cdot l_c}{1 + \alpha \cdot l_c} \cdot u \cdot \frac{d\psi}{dx} = 0; \quad (1.41)$$

$$u \cdot \frac{d\psi}{dx} = k \cdot e^{-E/(RT)}; \quad (1.42)$$

з граничними умовами:

$$T = T_0, \quad \psi = 0, \quad x = -\infty, \quad (1.43)$$

$$T = T_n, \quad x = 0, \quad \psi = \psi_n, \quad \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = q_k, \quad (1.44)$$

де x , $T(x)$ – координата вздовж, якої розповсюджується фронт горіння та температура суміші; ρ_c , c_c , λ_c – густина, питома теплоємність і коефіцієнт теплопровідності суміші; $H_{ок}$, ψ – теплота розкладання та ступінь розкладання окиснювача; T_n , ψ_n – температура поверхні горіння сумішей та ступінь розкладання окиснювача при цій температурі; k , E – передекспоненціальний множник та енергія активації реакції розкладання окиснювача; l_c – стехіометричний коефіцієнт ($l_c \approx 1,17$ – для системи $Mg + NaNO_3$); q_k – кондуктивний тепловий потік з г-фази. В системі рівнянь (1.41) – (1.44) температура T_n визначалась з умови

$$\psi|_{T=T_n} = \psi_n \approx 1, \quad (1.45)$$

тобто передбачалось, що при $T = T_n$ відбувається повне розкладання окиснювача до газоподібних продуктів. В цьому і полягає найістотніше уточнення розглянутого раніше методу, в якому не враховується кінетика розкладання окиснювача у к-фазі, а температура поверхні горіння T_n вважається постійною і дорівнює 1000 К. Крім цього, для наближеного аналітичного визначення q_k використовувався відомий метод теплового потоку [35, 144], а саме: істинне значення теплового потоку із зони тепловиділення г-фази замінюється його середнім значенням для цієї зони:

$$q_k = \lambda_c \cdot \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} \approx \bar{\lambda}_c \cdot \frac{T_c - T_n}{\Delta x}, \quad (1.46)$$

де $\bar{\lambda}_c$ – коефіцієнти по провідності газу при температурі $\bar{T} = \frac{T_c + T_n}{2}$, Δx – відстань від поверхні горіння до площини, на якій досягається температура T_c (Δx знаходиться з рівняння руху частинки магнію, що горить, в межах зони тепловиділення г-фази; температура T_c і відповідний їй склад продуктів згоряння визначається в результаті термодинамічних розрахунків). За системою рівнянь (1.37) – (1.46) були проведені розрахунки залежності швидкості горіння суміші від коефіцієнта надлишку окиснювача, середнього розміру частинок порошку магнію, початкової температури та зовнішнього тиску (рис. 1.26, 1.27).

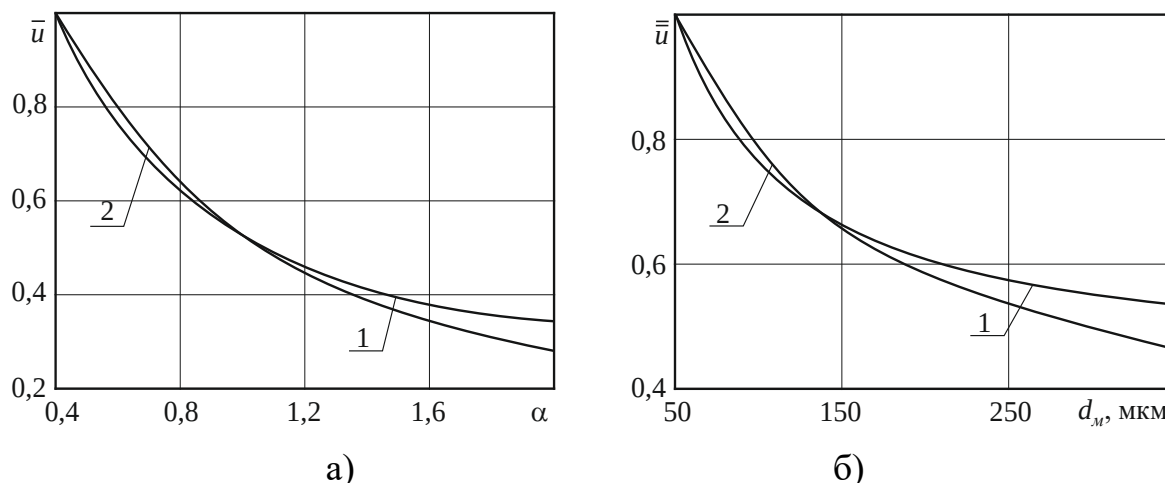


Рисунок 1.26 - Залежності відносних швидкостей горіння $\bar{u}$ ($\bar{u} = \frac{u}{u_{\alpha=0,4}}$, де $u_{\alpha=0,4}$ – швидкість горіння суміші при $\alpha = 0,4$) та $\bar{\bar{u}}$ ($\bar{\bar{u}} = \frac{u}{u_{d_m=50}}$, $u_{d_m=50}$ – швидкість горіння суміші при $d_m = 50$ мкм) суміші Mg + NaNO₃ від α (а) та d_m (б) відповідно: а) – $d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм, $T_0 = 293$ К, $P = 10^5$ Па; б) – $\alpha = 1,0$, $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм, $T_0 = 293$ К, $P = 10^5$ Па; 1 – розрахункова крива по розглядуваному методу; 2 – експериментальна крива.

Як показують дані на рис 1.26 – 1.27 між розрахунком і експериментом, на відміну від розглянутого раніше методу, вже спостерігається значно краща якісна відповідність до всієї залежності швидкості горіння (по абсолютній величині вони можуть відрізнятись більш, ніж на 40...50 %). Відмінності у абсолютних значеннях між розрахунковими і експериментальними даними (розрахунок дає занижені значення швидкості горіння) є наслідком неврахування у запропонованому методі тепловиділення від частинок магнію, що згоряють на поверхні горіння в результаті їх агломерації [29, 31, 35, 105]. Крім того, через обмежений діапазон зміни α і неврахування кінетики термічного розкладання окиснювачів у суміші з металевим паливом даний метод не дозволяє, по-перше, розраховувати вплив на швидкість горіння такого важливого параметра, як дисперсність порошку окиснювача, а, по-друге, розраховувати граничні режими горіння розглядуваної суміші по співвідношенню компонентів (верхня та нижня межі горіння) і вплив на них різних технологічних чинників та параметрів зовнішніх умов.

Зазначені неточності були у подальшому уточнені на прикладі широко використовуваних у піротехніці сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$, $\text{Mg} + \text{KNO}_3$, $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, що дозволило підвищити точність розрахунків швидкості їх горіння (відносна похибка знижено до 8...10 % замість 40...50 % у попередніх методах).

Що стосується зазначених вище трикомпонентних сумішей метал (Al, Zr, Mg) + нітратовмісний окиснювач (NaNO_3) + добавка органічної речовини (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену), у теперішній час на базі отриманих даних про кінетику термічного розкладання окиснювача та органічних речовин в умовах підвищених температур нагріву, високотемпературні окиснення та займання частинок металевих палих у продуктах їх розкладання, поведінку частинок металів, що займалися на поверхні горіння, та їх згоряння у вказаних продуктах в зоні полум'я, а також даних по температурі та складу продуктів згоряння сумішей в кінці цієї зони, були проведені розрахунки залежностей швидкості горіння сумішей від їх технологічних параметрів та зовнішніх умов.

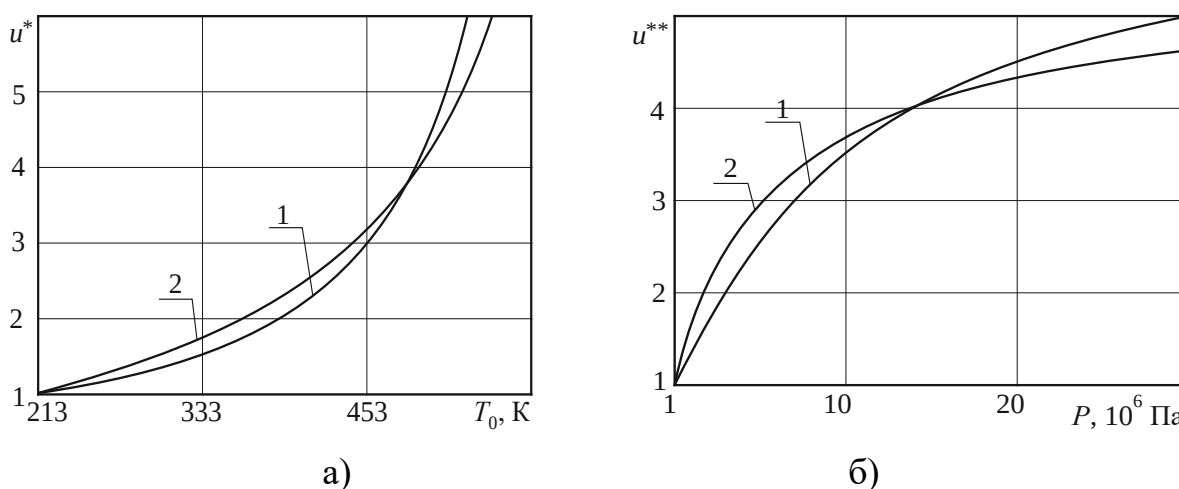


Рисунок 1.27 - Залежності відносних швидкостей горіння u^* ($u^* = \frac{u}{u_{T_0=293}}$, де $u_{T_0=293}$ – швидкість горіння суміші при $T_0 = 293$ К) та u^{**} ($u^{**} = \frac{u}{u_{P=10^5}}$, $u_{P=10^5}$ – швидкість горіння суміші при $P = 10^5$ Па) суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від T_0 (а) та P (б) відповідно: а) – $\alpha = 1,0$, $d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 100...140$ мкм, $P = 10^5$ Па; б) – $\alpha = 1,0$, $d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 100...140$ мкм, $T_0 = 293$ К; 1 – розрахункова крива по розглядуваному методу; 2 – експериментальна крива.

Зіставлення розрахункових даних з експериментальними також показало їх повну якісну відповідність та невелику кількісну відмінність (відносна похибка 10...15 %).

Експериментальні дослідження процесів горіння сумішей. Практика використання у різних галузях промисловго виробництва та військовій техніці [25 – 28, 50 – 52, 65, 66, 90, 91, 95, 96, 97, 99, 104, 113, 115, 137, 138, 140, 143, 149, 157, 165, 188, 224] показує, що їх пожежовибухобезпека при різних зовнішніх умовах найбільш суттєво залежить від режимів виникнення та розвитку горіння сумішей в цих умовах (стійкість горіння, припинення горіння або самоприскорення горіння, що переходить у вибух). При цьому основною характеристикою процесу горіння сумішей, що визначає вказані режими горіння, є швидкість горіння, методи вимірювання якої загальновідомі, а найповніша їх систематизація представлена у роботах [35, 144]. Однак, незважаючи на те, що експериментальним дослідженням швидкості горіння сумішей присвячено багато робіт, кількість яких кожний рік зростає, багато важливих питань вивчення швидкості горіння сумішей залишаються маловивченими (наприклад, граничні режими горіння та вплив на них основних технологічних параметрів та зовнішніх чинників). Це зумовлено тим, що кількість параметрів, які впливають на швидкість горіння сумішей набагато більше, ніж для інших типів горючих систем (табл. 1.17), і тому вплив багатьох з них ще не вивчений. Крім того, необхідно підкреслити, що кожний з цих параметрів впливає на швидкість горіння сумішей не ізольовано від інших, а у тісному зв'язку з ними. Так, наприклад, вид кривої $u(P)$ може сильно залежати від α , а у ряді випадків також від d_m , $d_{ок}$, T_0 та ін. У свою чергу тиск може впливати на криву $u(\alpha)$ та ін. Найважливішим параметром, що визначає вказані вище можливі режими горіння сумішей є коефіцієнт надлишку окиснювача α . Поблизу його граничних значень $\alpha_{ВМГ}$ та $\alpha_{НМГ}$ ($\alpha_{ВМГ}$ та $\alpha_{НМГ}$ – відповідно верхня концентраційна межа горіння (надлишок металу) і нижня концентраційна межа горіння (надлишок окиснювача)) залежно від інших

параметрів можуть спостерігатися нестійкі режими горіння: швидке загасання або різке самоприскорення що переходить у вибух.

З усіх сумішей до теперішнього часу найбільш вивченою є система магній + нітрат натрію, яка багато років широко використовується при розробці піротехнічних виробів різного призначення.

Далі спочатку проаналізуємо експериментальні дані щодо залежностей швидкості горіння сумішей від α , d_m , $d_{ок}$, T_0 , P для двокомпонентних сумішей метал + нітрати лужних та лужноземельних металів, до класу яких відносяться розглядувані суміші. Найбільшу увагу приділимо залежностям $u(\alpha)$, які розглянемо порівняно з аналогічними залежностями для інших горючих систем, що широко використовується та достатньо вивчені (наприклад, гомогенних газових сумішей, гомогенних конденсованих ВР, а також ГКС, до яких ближче за все розглядувані суміші). Вплив же інших параметрів на швидкість горіння вказаних сумішей розглянемо порівняно з добре вивченою системою магній + нітрат натрію.

Таблиця 1.17

Параметри, які визначають швидкість горіння різних систем [35, 144]

Параметри	Системи			
	Піротехнічні суміші	Гетерогенні конденсовані системи (ГКС)	Гомогенні газові суміші	Гомогенні конденсовані вибухові речовини (ВР)
Природа компонентів	+	+	+	+
Співвідношення між паливом та окиснювачем	+	+	+	+
Зовнішній тиск	+	+	+	+
Початкова температура	+	+	+	+
Дисперсність компонентів	+	+	—	—
Відносна густина (коефіцієнт ущільнення)	+	+	—	+
Органічні та неорганічні добавки: технологічні, каталітичні	+	+	+	+

Дослідження впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на швидкість горіння сумішей. Швидкість горіння сумішей u залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача α (рис. 1.27, табл. 1.18). Крива $u(\alpha)$ має максимум за певного значення $\alpha = \alpha_{u_{max}}$, а ліворуч і праворуч від максимуму швидкість горіння зменшується. При цьому ліва гілка кривої $u(\alpha)$ (надлишок пального) обривається при досить малому значенні α (верхня межа). Що стосується правої гілки, то для окиснювачів, не здатних до горіння, що самопідтримується (наприклад, NaNO_3), існує також нижня межа, в той час як для окиснювачів, здатних до самостійного горіння (наприклад, NH_4ClO_4), мала межа може бути відсутня. Як видно з даних на рис. 1.28 при відхиленні складу сумішей від $\alpha_{u_{max}}$, (тобто від складу, що відповідає максимальній швидкості горіння), крива $u(\alpha)$ праворуч і ліворуч від $\alpha_{u_{max}}$, спадає по-різному. Для гомогенних газових сумішей має місце приблизно однакове (праворуч і ліворуч $\alpha_{u_{max}}$) зниження швидкості при відхиленні складу суміші від $\alpha_{u_{max}}$. Зсув $\alpha_{u_{max}}$ у бік надлишку пального спостерігається для сумішей з нелетючим паливом і окиснювачем, що газифікується. Водночас, що менш леткий компонент (тобто, що вище його температура кипіння), то більший надлишок його потрібно створити у вихідній суміші, щоб забезпечити певну швидкість горіння. Крім того, наявність в суміші компонента, що газифікується, вимагає додаткових витрат тепла на його випаровування. Тому введення в суміш навіть не надто великого надлишку компонента, що газифікується (особливо дрібнодисперсного) може істотно знизити швидкість горіння. У сумішей з нелетючими компонентами витрати тепла на газифікацію відсутні, тому швидкість горіння знижується при значно більшому вмісті компонента, що газифікується, в системі.

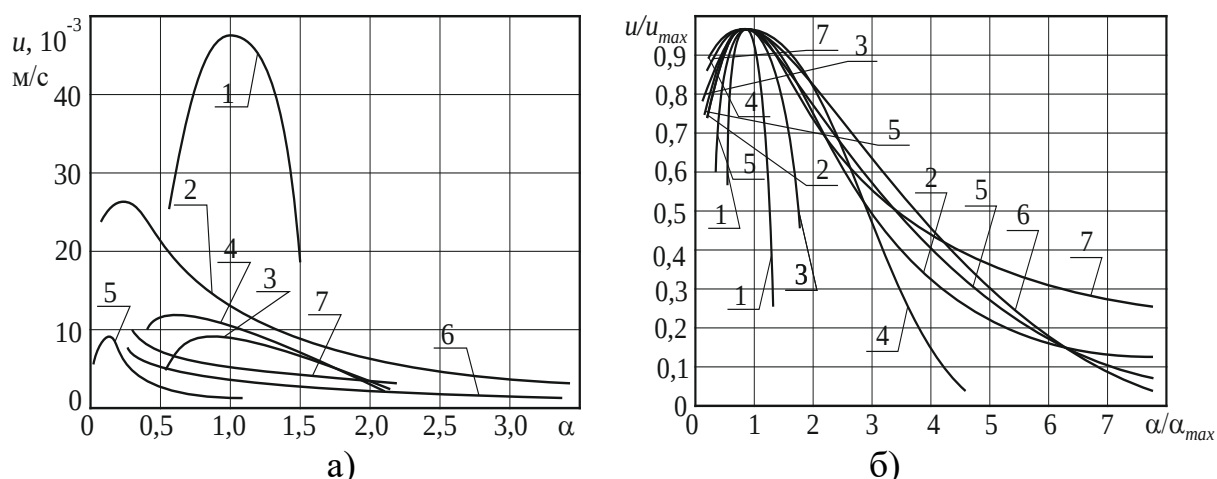


Рисунок 1.28 - Залежності u від α (а) та $u/u_{\max}$ від $\alpha/\alpha_{\max}$ (б) для сумішей різних паливних та окиснювачів (табл. 1.18, номери кривих відповідають порядковим номерам у таблиці).

Таблиця 1.18

Характеристики горючих сумішей

№ п/п	Компоненти суміші		Умови горіння	
	Пальне	Окиснювач	T_0 , К	P , МПа
1	Пропан	Повітря	311	0,1
2	Магній (МПФ – 3)	NaNO_3 (< 250 мкм)	293	0,1
3	Оргскло (~ 3 мкм)	NH_4ClO_4 (5 мкм)	293	0,1
4	Деревне вугілля (~ 15 мкм)	KNO_3 (5 мкм)	293	1,25
5	Вольфрам (~ 160 мкм)	KClO_4 (10 мкм)	293	0,1
6	Магній (МПФ – 3)	NH_4ClO_4 (250 мкм)	293	0,1
7	Магній (МПФ – 3)	NaClO_4 (250 мкм)	293	0,1

Встановлено, що залежності швидкості горіння від співвідношення компонентів для металів (магнію, алюмінію, алюмінієво-магнієвого сплаву, титану, цирконію), що найбільш широко застосовуються в піротехніці, з нітратами (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Sr(NO}_3)_2$, $\text{Ba(NO}_3)_2$) незалежно від природи металевого пального та окиснювача, загальний екстремальний характер зберігається. Разом з тим, заміна одного металу на інший (або одного окиснювача на інший) призводить в ряді випадків до суттєвого зміщення положення максимуму швидкості горіння від $\alpha = 1$ (табл. 1.19). Очевидно, крім леткості компонентів на значення $\alpha_{u_{\max}}$ впливає ряд додаткових чинників. Так,

наприклад, стехіометричне співвідношення компонентів, використовуване при обчисленні α залежить від виду реакцій, що протікають у суміші при горінні, при цьому незалежно від співвідношення компонентів у розрахунок приймається реакція одного виду, що природно відбивається на абсолютному значенні, що приймається за незалежну змінну при побудові залежностей $u(\alpha)$.

Важливе значення для практичного використання сумішей має величина області зміни α , де може здійснюватися стійкий режим їх горіння. Інформацію про цю область можуть дати концентраційні межі горіння сумішей, які до нашого часу вивчені найслабше. Так, для сумішей магнію з нітратами верхні концентраційні межі горіння (відповідні надлишку пального) орієнтовно складають: 0,11 (LiNO_3); 0,12 (NaNO_3); 0,15 (KNO_3); 0,2 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); 0,25 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$); 0,17 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Нижня концентраційна межа (відповідна надлишку окиснювача) для суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ приблизно відповідає $\alpha_{\text{НМГ}} = 3,4$. Для сумішей Al з NaNO_3 верхня межа горіння близька до 0,2, нижня – до 1,5. У сумішей з окиснювачами, здатними до самостійного горіння, нижня концентраційна межа відсутня. Лінійні швидкості горіння сумішей при співвідношеннях компонентів, близьких до верхньої межі горіння, більше швидкостей горіння при співвідношеннях, близьких до нижньої межі горіння. Наприклад, значення масової швидкості горіння суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ на верхній межі горіння ($60 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$) істотно перевищує її значення на нижній межі горіння ($17 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$).

Вплив дисперсності компонентів. У проведених дослідженнях впливу d_m і $d_{ок}$ на швидкість горіння різних систем найбільш тонко подрібнені фракції металевого пального зазвичай мали розмір не менше 0,1 ... 0,01 мкм, а порошки окиснювача – 5...10 мкм. Розмір частинок у найбільш великодисперсних сумішах не перевищував 300...500 мкм.

Таблиця 1.19

Положення максимуму на кривих $u(\alpha)$ для сумішей металів з окиснювачами

Окиснювач	Метал				
	Mg	Al	Al – Mg	Ti	Zr
LiNO ₃	0,2		–	–	–
NaNO ₃	0,25...0,4	0,25...0,63	–	0,15...0,26	0,5
KNO ₃	0,25...0,4	–	–	0,28	–
Ca(NO ₃) ₂	0,25	–	–	–	–
Ba(NO ₃) ₂	0,25...0,31	0,2	–	0,31...0,35	–
Sr(NO ₃) ₂	0,32	0,52	–	0,46	–

Примітка. Діаметр зразків $1,5 \cdot 10^{-2} \dots 2,5 \cdot 10^{-2}$ м, оболонки паперові.

Вплив d_m . Як свідчать дослідження, швидкість горіння сумішей значно залежить від розміру частинок металевих палих. Результати вимірювання швидкості горіння в залежності від дисперсності пального для сумішей порошків металів (магнію, алюмінію, алюмінієво-магнієвого сплаву, бору, титану, цирконію) з нітратами (NaNO₃, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂) свідчать, що із збільшенням розміру частинок металу d_m швидкість горіння падає, при цьому ступінь впливу d_m на функцію $u(d_m)$ залежить від співвідношення компонентів, природи металу та окиснювача та ряду інших чинників. Залежності $u(d_m)$ при горінні в умовах атмосферного тиску для найбільш вивченої суміші Mg + NaNO₃ досліджувалися в діапазоні зміни розмірів частинок (частинки неправильної форми з розміром d_m , рівним ситовому) Mg від 70 до 380 мкм (рис. 1.29, табл. 1.20). У цих дослідженнях встановлено, що із зростанням d_m (від 70 до 380 мкм) незалежно від α , дисперсності нітрату натрію та початкової температури має місце монотонне зменшення швидкості горіння. З даних, представлених на рис. 1.29, видно, що із зміною дисперсності порошку Mg форма кривої $u(\alpha)$ не змінюється; максимум швидкості горіння зі зменшенням розміру частинок Mg зміщується у бік надлишку пального. Збільшення розмірів частинок порошку Mg призводить до зниження швидкості горіння (рис. 1.29), причому при $d_m < 100$ мкм залежність $u(d_m)$ є сильною, а при $d_m = 100 \dots 380$ мкм – значно послаблюється. Зі збільшенням вмісту Mg у

суміші вплив дисперсності порошку магнію на швидкість горіння посилюється: зі збільшенням середнього розміру частинок Mg від 70 до 380 мкм при $\alpha = 1,2$ швидкість горіння зменшується в 1,8 раза, а при $\alpha = 0,25$ – у 2,3 раза. Крім цього, збільшення початкової температури зразка суміші, а також зміна матеріалу оболонки зразка (з асортименту матеріалів оболонок, що широко використовуються на практиці) не позначається на характері залежності $u(d_m)$.

З існуючих даних поки що не можна зробити певного висновку про вплив діаметра зразка сумішей на характер залежності $u(d_m)$. Експериментальні дані про вплив на характер залежності $u(d_m)$ тиску та інших чинників нині практично відсутні.

Вплив $d_{ок}$. З отриманих даних випливає, що для сумішей, близьких до стехіометричного складу, заміна одного металу або окиснювача на інший метал і окиснювач не призводить до істотної зміни характеру всієї кривої $u(d_{ок})$; при цьому матеріал оболонки відбивається тільки на значеннях швидкості горіння. Результати досліджень системи $Mg + NaNO_3$ наведено у табл. 1.21 та на рис. 1.33– 1.35.

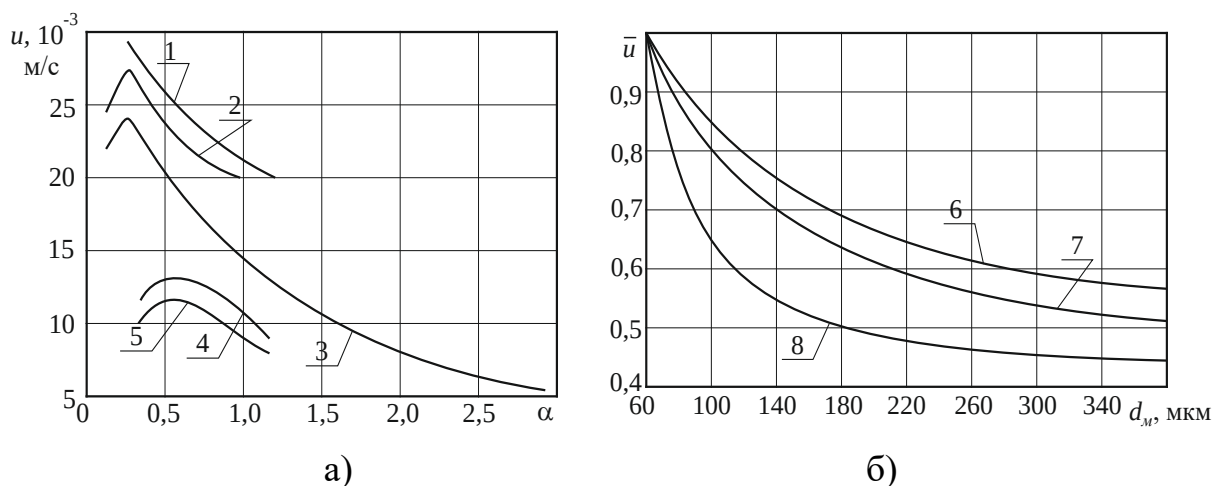


Рисунок 1.29 - Вплив дисперсності порошку Mg на залежність швидкості горіння u від α (а) та α на відносну швидкість горіння $\bar{u}$ ($\bar{u} = \frac{u}{u_{d_m=70}}$, де $u_{d_m=70}$ – швидкість горіння сумішей при $d_m = 70$ мкм) від d_m (б) для сумішей $Mg + NaNO_3$ (позначення кривих та умови вимірювань представлено у табл. 1.20).

Таблиця 1.20

Умови проведення експериментальних досліджень горіння
суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ при атмосферному тиску (рис. 1.29)

Порядковий номер кривої	Діаметр зразка, 10^{-2} м	Матеріал оболонки	α	d_m , мкм	$d_{ок}$, мкм	T_0 , К
1	4,6	папір	–	56...63	менше 250	293
2	1,9	папір	–	65...100	менше 250	293
3	1,8	папір	–	МПФ – 4	менше 250	293
4	4,6	папір	–	227...315	менше 250	293
5	4,6	папір	–	315...420	менше 250	293
6	4,6	папір	1,2	–	менше 250	293
7	4,6	папір	0,59	–	менше 250	293
8	4,6	папір	0,25	–	менше 250	293

Ці результати демонструють, що для суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ характер залежності $u(d_{ок})$ дуже чутливий до зміни α . Так, при надлишку Mg у суміші швидкість горіння починає залежати від розміру частинок NaNO_3 . З якісного зіставлення даних, поданих на рис. 1.30 – 1.32 видно, що зі зміною дисперсності порошку NaNO_3 форма кривої $u(\alpha)$ зберігається, але максимум швидкості горіння зі зменшенням розміру частинок NaNO_3 зміщується у бік надлишку пального (менших значень α). При цьому вплив $d_{ок}$ на залежність $u(\alpha)$ починає помітно виявлятися лише області $\alpha < 1,0$. Характер залежності відносної швидкості $\bar{u} = \frac{u}{u_{d_{ок}=56}}$ (де $u_{d_{ок}=56}$ – швидкість горіння сумішей при $d_{ок} = 56$ мкм) від діаметра частинок окиснювача значною мірою залежить від α . Так, із збільшенням α (від 0,25 до 3,44) спостерігається помітне послаблення залежності $u(d_{ок})$, яке практично зникає, починаючи з певних α_* . При цьому на зазначене значення α_* найбільше впливає дисперсність порошку магнію: зменшення розмірів частинок порошку Mg призводить до зростання значення α_* , починаючи з якого перестає спостерігатися залежність $u(d_{ок})$. Наприклад, для порошку МПФ – 2, $\alpha_* = 0,4$, а для порошку МПФ – 4, $\alpha_* = 0,7$. З наявних даних про залежність $u(d_{ок})$, отриману при п'яти значеннях (0,25; 0,70; 1,2; 2,0;

3,44) для суміші МПФ – 4 + NaNO_3 і при п'яти значеннях (0,25; 0,40; 1,2; 2,0; 3,44) для суміші МПФ – 2 + NaNO_3 не впливає, що зазначені значення α_* для розглядуваних сумішей визначені неточно. Можна припустити, що точні значення α_* , починаючи з яких перестає відчуватися залежність $u(d_{ок})$, дещо менші зазначених і лежать для суміші МПФ – 4 + NaNO_3 в інтервалі $0,25 < \alpha < 0,70$, а для суміші МПФ – 2 + NaNO_3 – в інтервалі $0,25 < \alpha < 0,40$.

Крім цього, експериментальні дослідження щодо впливу α на залежність $u(d_{ок})$ для сумішей МПФ – 4 + NaNO_3 при нормальній початковій температурі суміші ($T_0 = 293 \text{ K}$) та при атмосферному тиску показали, що при $\alpha > 0,40 \dots 0,45$ залежність $u(d_{ок})$ практично відсутня (див. рис. 1.31). При цьому вплив підвищених значень початкової температури суміші (до 573 K) і зовнішнього тиску (до $2,5 \cdot 10^7 \text{ Па}$) практично не позначається на значеннях α , починаючи з яких залежність $u(d_{ок})$ стає дуже слабкою (див. рис. 1.31, 1.32). Зменшення розмірів частинок порошку Mg також призводить до помітного посилення залежності $u(d_{ок})$. Такий характер впливу проявляється також у галузі значень, де відчувається залежність $u(d_{ок})$. Крім цього, перехід від менш теплопровідної оболонки (паперової) заряду суміші до більш теплопровідної (сталь, мідь) його оболонки призводить до посилення залежності $u(d_{ок})$. Існуючі дані не дозволяють в даний час оцінити вплив діаметра зразка та ряду інших факторів на характер залежності $u(d_{ок})$.

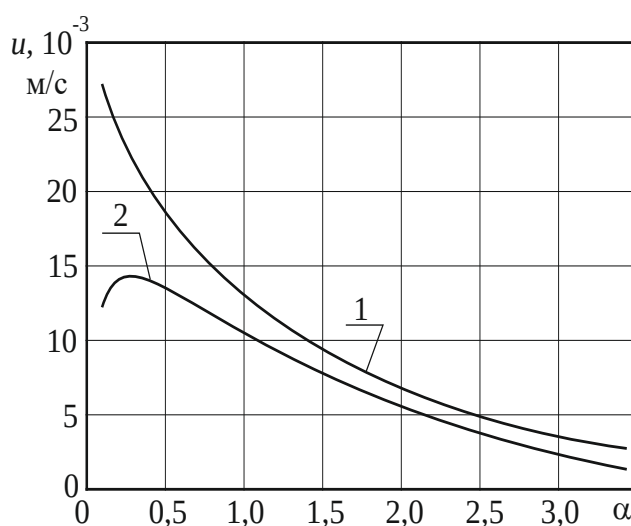
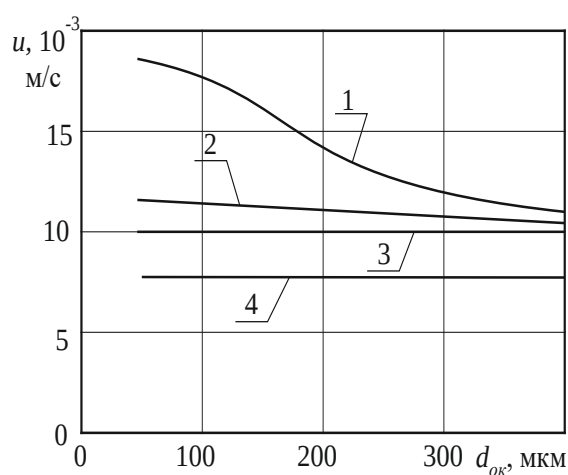
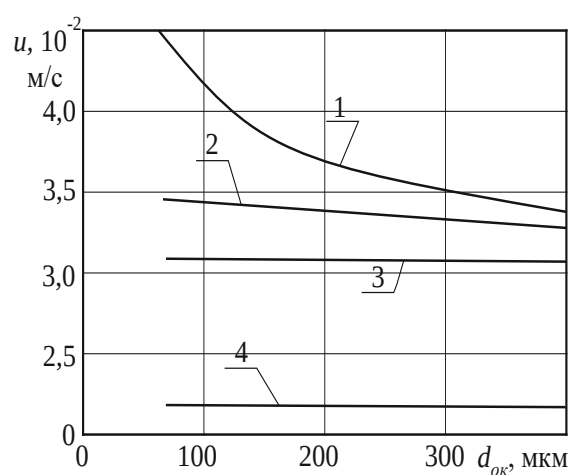


Рисунок 1.30. Вплив дисперсності порошку нітрату натрію на залежність $u(\alpha)$ суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (позначення кривих на рис. 1.30 – 1.32 та умови експериментів наведено у табл. 1.21).



а)



б)

Рисунок 1.31 - Вплив T_0 на залежність $u(d_{ок})$ суміші МПФ – 4 + NaNO_3 при атмосферному тиску для $\alpha = 0,40$ (1); $0,45$ (2); $0,50$ (3); $1,20$ (4): а) – $T_0 = 293$ К; б) – $T_0 = 573$ К.

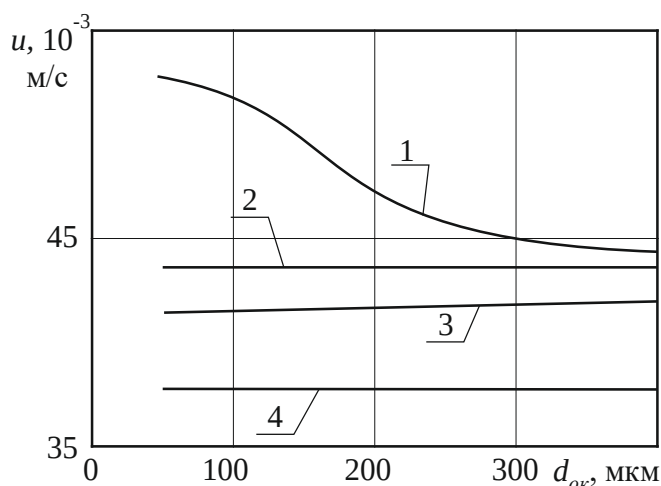


Рисунок 1.32 - Залежність суміші МПФ – 4 + NaNO_3 від середнього розміру частинок порошку нітрату натрію при початковій температурі $T_0 = 293$ К та підвищеному тиску ($P = 2,5 \cdot 10^7$ Па): 1 – $\alpha = 0,40$; 2 – $\alpha = 0,45$; 3 – $\alpha = 0,50$; 4 – $\alpha = 1,20$.

Таблиця 1.21

Умови проведення експериментальних досліджень процесу горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ при атмосферному тиску та $T_0 = 293$ К (рис. 1.30 – 1.32)

Порядковий номер кривої	Діаметр зразка, 10^{-2} м	Матеріал оболонки	α	d_m , мкм	$d_{ок}$, мкм
1	4,2	папір	–	МПФ – 4	менше 100
2	1,2	папір	–	МПФ – 4	280...500
3	1,5	папір	1,00	100...110	–
4	1,5	сталь	1,00	100...110	–

Вплив температури нагріву. Проведені експериментальні дослідження свідчать, що швидкість горіння різних систем, у тому числі і сумішей, зі збільшенням T_0 зазвичай зростає. Це пов'язано з тим, що підвищення температури нагрівання системи призводить до зменшення витрат тепла на її розігрів у хвили горіння. Однак тривалий ізотермічний нагрів системи або її швидке неізотермічний нагрів може призвести до фізико-хімічних перетворень і саморозігріву системи, що, у свою чергу, може вплинути як на швидкість горіння, так і в цілому, на режим горіння системи.

На практиці прийнято характеризувати вплив T_0 на швидкість горіння системи залежністю $u(T_0)$, а характер цієї залежності – величиною температурного коефіцієнта $\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}$: чим більше значення β , тим сильніша залежність $u(T_0)$ і, навпаки, зі зменшенням значень β залежність $u(T_0)$ послаблюється (наприклад, для системи $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 - \beta = 4,2 \dots 4,5$ ($T_0 = 213 \dots 573$ K), для системи $\text{Ti} + \text{NaNO}_3 - \beta = 1,1 \dots 1,3$ ($T_0 = 213 \dots 333$ K) та для системи $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \beta = 1,2 \dots 1,3$ ($T_0 = 213 \dots 333$ K); $\alpha = 1,0$, тиск атмосферний). З цих даних випливає, що як природа металевого пального, так і природа окиснювача істотно впливають на характер залежності $u(T_0)$. З сумішей металів з окиснювачами, що газифікуються, найбільш докладно вплив початкової температури на швидкість горіння вивчалось для суміші магнію з нітратом натрію. Аналізуючи у відносних координатах ($\bar{u} = u/u_{293}$, де u_{293} – швидкість горіння при $T_0 = 293$ K) експериментальні дані, можна встановити характер впливу різних чинників на залежність $\bar{u}(T_0)$. Зміна дисперсності порошку магнію не змінює характеру залежності $\bar{u}(T_0)$. Для стехіометричної суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ збільшення розмірів частинок порошку окиснювача призводить до деякого послаблення залежності $\bar{u}(T_0)$ (рис. 1.33). При цьому перехід від менш теплопровідної (паперової) оболонки зразка суміші до більш теплопровідної (мідної) оболонки призводить до послаблення залежності $\bar{u}(T_0)$.

Результати проведених детальних експериментальних досліджень залежності $\bar{u}(T_0)$ в широкому діапазоні зміни температур ($T_0 = 213 \dots 573$ K) та впливу на неї коефіцієнта надлишку окиснювача ($\alpha = 0,2 \dots 3,0$) і зовнішнього тиску $P = 0,1 \dots 25 \cdot 10^6$ Па представлені на рис. 1.34, 1.35 та у табл. 1.22. З рис. 1.34 видно, що з атмосферному тиску збільшення T_0 до 573 K призводить до зростання швидкості горіння, причому зі збільшенням T_0 спостерігається посилення залежності $\bar{u}(T_0)$. Навіть значне збільшення α (від 0,2 до 3,0) слабо відбивається на характері залежності $\bar{u}(T_0)$. Збільшення тиску до $2,5 \cdot 10^6$ Па не призводить до зміни загального характеру залежності $\bar{u}(T_0)$, тобто і при

підвищеному тиску зі збільшенням T_0 спостерігається зростання швидкості горіння і посилення залежності $\bar{u}(T_0)$ (рис. 1.35). При цьому характер впливу α на зазначену залежність помітніший (табл. 1.22): зі зростанням α величина β зменшується. Вплив же підвищеного тиску на залежність $\bar{u}(T_0)$ полягає у тому, що при малих α збільшення тиску призводить до збільшення β , а при великих α тиск на величині β позначається слабо.

Даних щодо впливу інших чинників на залежність $\bar{u}(T_0)$ нині немає.

Вплив зовнішнього тиску. Залежність $u(P)$ є основною для визначення режимів стійкого стабільного процесу горіння систем у різних енергетичних установках (наприклад, в камерах згоряння ракетних двигунів, реактивних соплах тощо) або їх загоряння та розвитку горіння в замкнутих металевих оболонках піротехнічних виробів, наприклад, при транспортуванні та експлуатації виробів. При цьому швидкість горіння більшості систем із збільшенням зовнішнього тиску зростає. Це пояснюється прискоренням реакцій горіння в газовій фазі та зростанням загального тепловиділення в загальному тепловому балансі конденсованої фази системи, що, зрештою, призводить до збільшення її швидкості горіння.

Таблиця 1.22

Значення температурного коефіцієнта $\beta \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$ для сумішей магнію з нітратом натрію (інтервал температур 213...573 K; атмосферний тиск P_a).

α	$P/P_a = 1$	$P/P_a = 250$
0,2	4,48	6,5
0,37	—	5,8
0,6	5,07	—
1,0	4,55	—
1,4	—	5,64
2,0	4,47	—
3,0	4,47	4,40

На практиці часто шукана залежність $u(P)$ апроксимується ступеневою функцією $u = u_0 \cdot P^\nu$, що у літературі називають законом горіння. При цьому

показник ν , так само як і температурний коефіцієнт β , визначає характер залежності $u(P)$: чим вище значення ν , тим сильніша залежність $u(P)$.

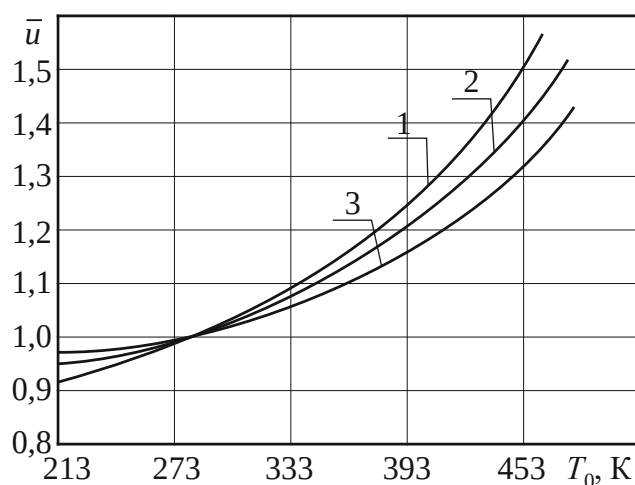
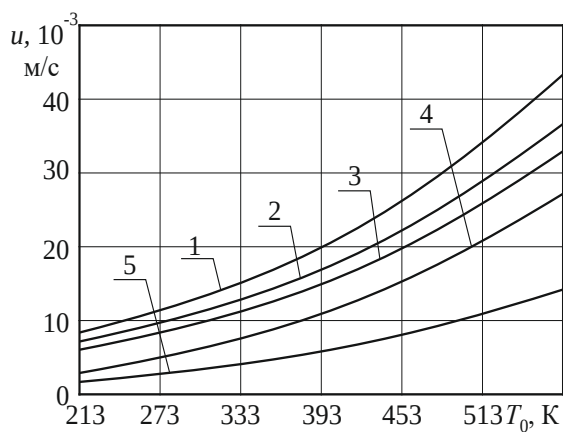
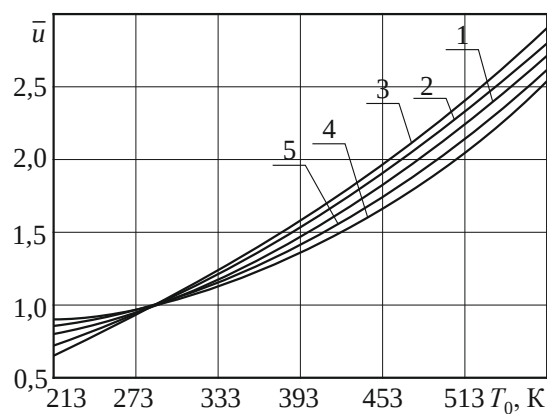


Рисунок 1.33 - Вплив дисперсності порошку окиснювача у суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ на залежність відносної швидкості горіння $\bar{u}$ від T_0 ($\bar{u} = \frac{u}{u_{T_0=293}}$, де $u_{T_0=293}$ – швидкість горіння суміші при $T_0 = 293$ К; $\alpha = 1,0$; МПФ – 3; діаметр зразка $1,5 \cdot 10^{-2}$ м): 1 – $d_{\text{ок}} < 56$ мкм; 2 – $d_{\text{ок}} = 100 \dots 140$ мкм; 3 – $d_{\text{ок}} = 280 \dots 300$ мкм.



а)



б)

Рисунок 1.34 - Залежність абсолютної (а) та відносної $\bar{u}$ (б) швидкості горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від T_0 при атмосферному тиску: 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 0,6$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4 – $\alpha = 2,0$; 5 – $\alpha = 3,0$.

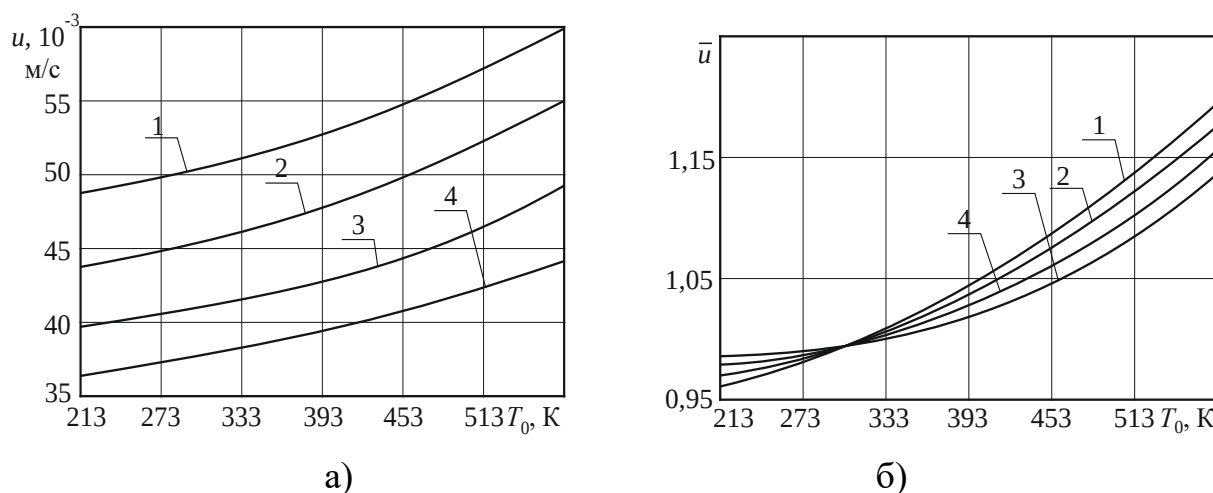


Рисунок 1.35 - Залежність абсолютної (а) та відносної $\bar{u}$ (б) швидкості горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від T_0 при $P = 2,5 \cdot 10^7$ Па: 1 – $\alpha = 0,37$; 2 – $\alpha = 0,20$; 3 – $\alpha = 1,40$; 4 – $\alpha = 3,0$.

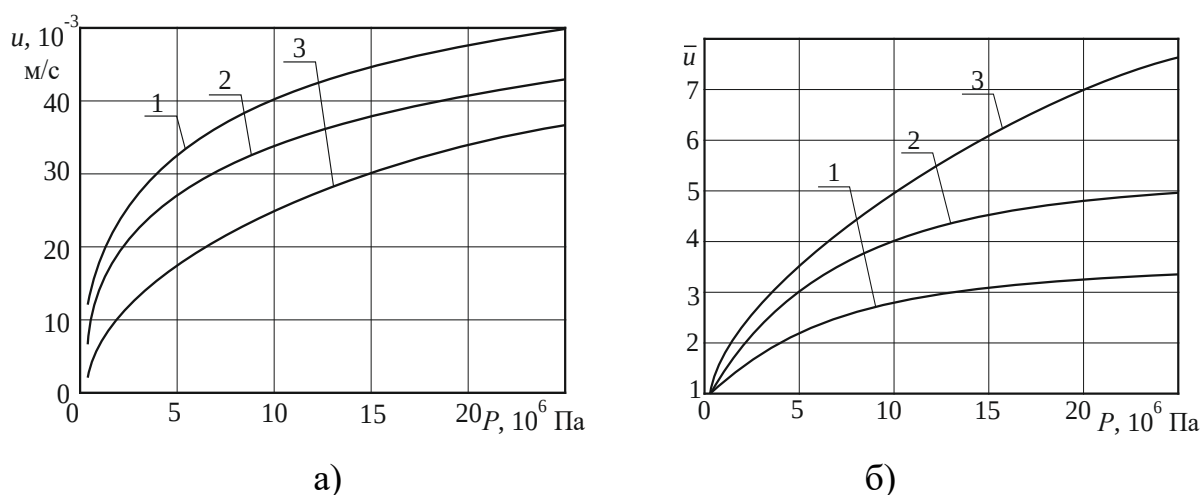


Рисунок 1.36 - Залежність абсолютної (а) та відносної $\bar{u}$ (б) швидкості горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від P при $T_0 = 293$ К ($\bar{u} = \frac{u}{u_{P=10^5}}$, де $u_{P=10^5}$ – швидкість горіння суміші при $P = 10^5$ Па): 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 1,4$; 3 – $\alpha = 3,0$.

З результатів загальних експериментальних досліджень з впливу тиску на швидкість горіння сумішей металевих палив (алюмінію, магнію, сплаву алюмінію з магнієм, титану) з неорганічними окиснювачами (NaNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) випливає, що у досліджених сумішах незалежно від природи металевого пального та окиснювача для різних значень співвідношення та

дисперсності компонентів характер залежності зберігається та підпорядковується зазначеній вище ступеневій залежності.

Результати проведених детальних експериментальних досліджень залежності $u(P)$ для суміші магнію з нітратом натрію в широкому діапазоні зміни тисків (від $0,1 \cdot 10^6$ Па до $2,5 \cdot 10^6$ Па) та впливу на неї коефіцієнта надлишку окиснювача ($\alpha = 0,2 \dots 3,0$) та початкової температури ($T_0 = 293 \dots 573$ К) представлені рис. 1.36, 1.37 та у табл. 1.23. З даних, представлених на рис. 1.36 видно, що при нормальній початковій температурі ($T_0 = 293$ К) збільшення зовнішнього тиску аж до $2,5 \cdot 10^7$ Па призводить до зростання швидкості горіння, причому зі збільшенням тиску спостерігається послаблення залежності $u(P)$. Зменшення α (з 3,0 до 0,2) призводить до помітного послаблення залежності $u(P)$. Збільшення початкової температури аж до 573 К не призводить до зміни загального характеру залежності $u(P)$, тобто і при підвищеній початковій температурі зі збільшенням тиску спостерігається зростання швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$ (рис. 1.37), при цьому характер впливу α на залежність $u(P)$ також практично не змінюється. Роль початкової температури при цьому полягає в тому, що незалежно α від збільшення T_0 призводить до відчутного послаблення залежності $u(P)$.

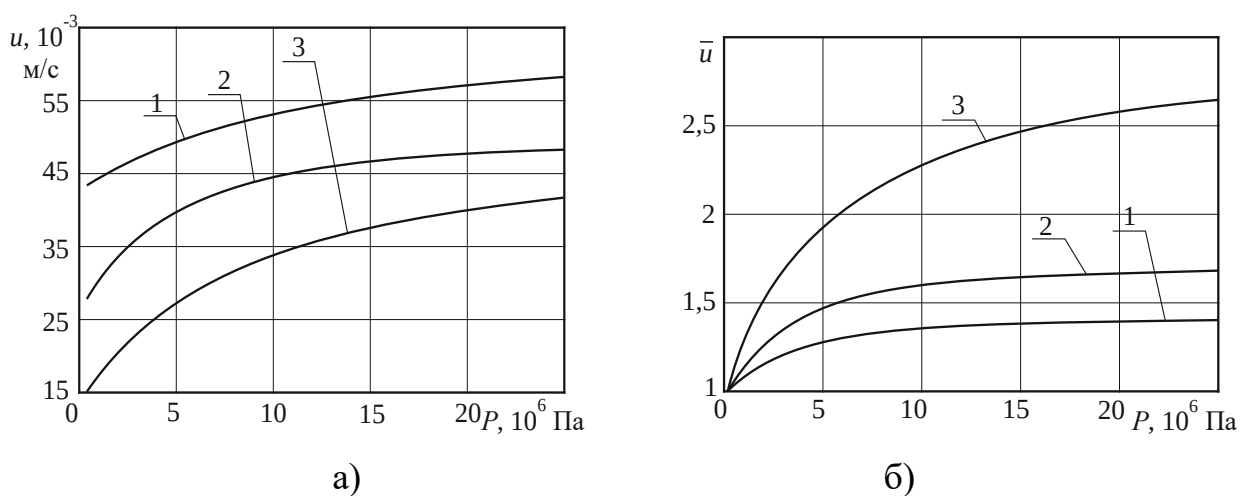


Рисунок 1.37 - Залежність абсолютної (а) та відносної $\bar{u}$ (б) швидкості горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від P при $T_0 = 293$ К: 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 1,4$; 3 – $\alpha = 3,0$.

Таблиця 1.23

Значення постійних $u_0 \cdot 10^3$, м/с та в законі горіння для сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (інтервал тиску $0,1 \dots 25 \cdot 10^6$ Па)

α	$T_0 = 293 \text{ K}$		$T_0 = 573 \text{ K}$	
	u_0	ν	u_0	ν
0,2	14	0,22	43	0,050
1,4	8	0,29	27,5	0,094
3,0	4,5	0,34	16	0,165

Дані щодо впливу інших факторів на залежність $u(P)$, а також дослідження цієї залежності для інших розглядуваних сумішей в даний час відсутні.

Таким чином, нині теоретичні та експериментальні дослідження впливу технологічних параметрів зарядів досліджуваних піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металевих сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, діаметра заряду та матеріалу його оболонки, вологості окиснювача тощо) та зовнішніх умов (температури нагріву, зовнішніх тисків, вологості та складу навколишнього середовища тощо) на основні характеристики процесів їх займання та розвитку горіння (температуру та склад продуктів згоряння, швидкість горіння та вибухонебезпечні режими його розвитку) обмежені, а для чотирьохкомпонентних сумішей взагалі відсутні, що ускладнює розроблення методів попередження виникнення вимушених пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів на основі вказаних сумішей.

Висновки до розділу 1, мета та задачі досліджень

На основі проведеного аналізу існуючих досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Проаналізовано випадки пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів в умовах їхнього зберігання, транспортування та застосування, які відбулись в Україні та за її межами за останні роки.
2. Встановлено, що в результаті зовнішніх термічних дій на заряди багатокомпонентних сумішей із порошків металевих пальних, нітратовмісних окиснювачів, добавок органічних та неорганічних речовин відбувається їх термічне розкладання із утворенням активних газоподібних продуктів, у середовищі яких частинки металів інтенсивно окислюються з виділенням значної кількості тепла, спалахують та згоряють в умовах зростаючих температур нагріву та зовнішніх тисків під металевими корпусами виробів. Внаслідок цього процес горіння заряду суміші різко прискорюється та переходить у вибух із подальшими пожежонебезпечними руйнуваннями виробів.
3. Систематизовано та загально представлено розрізнені дані про закономірності процесів термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів органічних та неорганічних речовин (механізми розкладання, склад газоподібних та конденсованих продуктів розкладання, залежності швидкостей розкладання від температури нагріву та зовнішніх умов тощо), а також дані про високотемпературне окиснення та спалахування частинок металів у газоподібних продуктах розкладання (залежності швидкостей окиснення металів від температури нагріву та складу навколишнього середовища, критичні температури окиснювальних середовищ, при яких вони спалахують, та часи затримки спалахування частинок металів від початку інтенсивного нагріву (часи індукції) залежно від їх розмірів та властивостей навколишнього середовища тощо) при підвищених температурах нагріву, які представляють одну із складових частин бази даних по керуванню

пожежонебезпечними властивостями сумішей в умовах зовнішніх термовпливів.

4. Серед методів термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згоряння досліджуваних сумішей найбільш точним є метод, що враховує фазову нерівноважність продуктів згоряння. Водночас на даний момент відсутні термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згоряння чотирьох- та більше компонентних сумішей для широкого діапазону зміни співвідношення компонентів та зовнішнього тиску, а отримання експериментальних даних по вказаним характеристикам викликає великі складнощі у зв'язку з вологістю та з тим, що процес горіння обумовлений багатьма чинниками.

5. Застосування відомої схеми горіння Лейпунського-Новожилова, що прийнята у теоретичних дослідженнях процесу горіння найбільш вивчених горючих сумішей (гомогенних газових сумішей, летючих ВР, сумішевих твердих палив) до описання процесу горіння піротехнічних двокомпонентних сумішей з порошків магнію та нітратовмісних окиснювачів (нітратів калію, натрію, барію, стронцію тощо) було здійснено різними авторами із врахуванням визначення температури поверхні горіння через кінетичні закономірності розкладання нітратовмісних окиснювачів, більш точних розрахунків часів згоряння частинок металу в продуктах їх розкладання, а також термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згоряння шляхом врахування їх більшої кількості та фазової нерівноважності, що дозволило значно підвищити точність розрахунків швидкості їх горіння (відносну похибку було знижено з 40...50 % до 8...10 %). Водночас, що стосується піротехнічних трьохкомпонентних сумішей з порошків магнію, нітратовмісних окиснювачів (нітратів калію, натрію, барію, стронцію тощо) та добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену), шляхом врахування неточностей, що допущені у попередніх моделях (наприклад, врахування теплового потоку від частинок металевого пального, що затримуються на поверхні горіння в результаті їх агломерації тощо)

вдалось отримати повну якісну відповідність між розрахунком та експериментом, а також задовільну кількісну відмінність (відносна похибка 10...15 %).

6. Відсутні дані про математичні моделі нагріву виробів із зарядами досліджуваних сумішей різної геометричної форми, що використовуються у піротехнічному виробництві, в умовах зберігання та транспортування, для визначення розподілу температури по їх товщині в залежності від величини зовнішнього теплового потоку, часу його дії та технологічних параметрів сумішей із врахуванням температурних залежностей їх теплофізичних властивостей.

7. Відсутні дані про математичні моделі термоударних дій зовнішнього надзвукового обдуву потоком повітря на металеві оболонки зарядів вказаних сумішей в умовах запуску та польоту виробів для визначення розподілу температури вздовж їх поверхні та по товщині в залежності від розподілів зовнішнього теплового потоку для різних режимів обтікання оболонки (ламінальний, турбулентний), часів його дії та швидкостей обдуву потоком повітря для різних значень технологічних параметрів сумішей із врахуванням температурних залежностей теплофізичних властивостей матеріалу оболонки та заряду суміші.

8. Не визначено критичні режими нагріву виробів зовнішніми тепловими потоками як в умовах їх зберігання та транспортування (значення теплового потоку та часу його дії), так й при їх застосуванні (швидкість обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання, тривалість його дії), перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

9. Відсутні дані про залежності температури продуктів згоряння чотирьохкомпонентних сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату від технологічних параметрів та зовнішніх умов.

10. Недостатні або відсутні теоретичні дослідження механізму горіння піротехнічних багатокомпонентних (чотирьох- та більше компонентних)

нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски), а також математичні моделі горіння, що враховують основні із досліджених фізико-хімічних чинників зарядів сумішей, а також зовнішні умови та дозволяють визначати швидкість розвитку стійкого вибухонебезпечного розвитку їх горіння, його граничні режими у вказаних умовах.

11. Відсутні експериментальні дослідження комплексного впливу на швидкість розвитку та концентраційні межі горіння сумішей їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, зволоження окиснювача, коефіцієнта ущільнення заряду суміші, його діаметра, товщини та матеріалу оболонки) та відносної вологості оточуючого середовища) при широких діапазонах зміни останніх для визначення стабільних, вибухонебезпечних режимів горіння.

Результати проведеного аналізу стану питання щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зберігання, транспортування та застосування із врахуванням впливу зовнішніх термічних дій дозволили сформулювати мету та визначити завдання досліджень.

Мета роботи полягає у створенні науково обґрунтованих основ попередження пожежовибухонебезпечного загоряння піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей шляхом встановлення закономірностей впливу параметрів зовнішніх термічних дій на процеси їх нагріву, займання та розвитку горіння з врахуванням зміни співвідношення та дисперсності компонентів, температури нагріву та зовнішнього тиску.

Завдання дослідження. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні наукові завдання.

1. На основі аналізу стану проблеми обґрунтувати науковий підхід вирішення задачі пожежовибухонебезпечного загоряння піротехнічних виробів із багатокомпонентними нітратно-металізованими сумішами.

2. Запропонувати методологію проведення експериментальних та теоретичних досліджень впливу параметрів зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів сумішей на процеси їх нагріву, займання та розвитку горіння.
3. Розробити математичні моделі нагріву виробів із зарядами сумішей різної геометричної форми, якому вони піддаються в умовах зберігання, транспортування та застосування, визначати діапазони зміни критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій (теплових потоків, швидкостей обдуву потоком повітря, тривалості їх дії та інші чинники), перевищення яких призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного займання сумішей.
4. Виконати термодинамічні розрахунки залежностей температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу від співвідношення компонентів (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки органічних та неорганічних речовин) та зовнішнього тиску, контроль за рівнем яких дозволяє забезпечувати пожежовибухонебезпечні властивості сумішей при застосуванні виробів.
5. Теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зарядів сумішей, встановити механізм та розробити математичні моделі процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних дій для визначення критичних значень технологічних параметрів та зовнішніх чинників, перевищення яких приводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів розвитку горіння у вказаних умовах.
6. Провести експериментальні дослідження комплексного впливу технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, зволоження окиснювача, коефіцієнта ущільнення заряду суміші, його діаметра, товщини та матеріалу оболонки) та різних зовнішніх умов (підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, складу та відносної вологості оточуючого довкілля) на швидкість горіння сумішей та визначити стабільні, вибухонебезпечні режими його протікання.

7. Розробити науково обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів та технологічних параметрів сумішей, перевищення яких призводить до передчасного займання їх зарядів та пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів.
8. Впровадити розроблені методи підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зберігання, транспортування та застосування (умови пострілу та польоту) з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЖЕЖОВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ ЗРАЗКІВ УЩІЛЬНЕНИХ СУМІШЕЙ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ДІЙ

В даному розділі представлена загальна методика проведення досліджень, а також основні фізико-хімічні властивості компонентів розглядуваних сумішей, що широко використовуються у піротехнічних виробках різного призначення, представлено термомеханічні характеристики сумішей. Це є необхідним для проведення теоретичного аналізу експериментальних даних, встановлення механізму та розробки моделей горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних дій [65, 97, 121, 125, 126, 129 – 135, 139, 155, 188].

Також наведено сучасні методи фізико-хімічного аналізу та чисельно-аналітичні методи рішення для розв'язання рівнянь термогазодинаміки та тепло- та масо-переносу з використанням комп'ютерної техніки та прикладних програмних пакетів [34, 35, 42, 144, 145, 210].

Для дослідження процесів займання та розвитку горіння зразків сумішей використовувалось стандартне піротехнічне обладнання, що моделює різні зовнішні термічні дії [40, 65, 97, 188, 276, 280, 288 – 290, 294, 322, 323]: ІЧ-нагрів при нормальних умовах ($T_0 = 293$ К, $P = 10^5$ Па); вплив підвищених температур нагріву (до $T_0 = 800$ К) та зовнішніх тисків (до $P = 10^7$ Па).

2.1. Загальна методика досліджень

Експериментальні та теоретичні дослідження, спрямовані на попередження пожежовибухонебезпечному займанню та розвитку горіння досліджуваних сумішей за умов зовнішніх термічних дій, проводилися за методикою, що передбачає визначення критичних значень параметрів цих впливів. Зокрема, встановлювались діапазони зміни швидкостей розвитку

горіння сумішей за різних технологічних параметрів, перевищення яких може спричинити пожежовибухонебезпечне руйнування виробів.

Зазначений підхід до вирішення сформульованої проблеми передбачає виконання наступних етапів.

1. Дослідження процесів нагрівання зразків сумішей під впливом потенційних джерел тепла в умовах їх зберігання, транспортування та використання. Проведення аналізу розподілу температури по товщині зразків сумішей різної геометричної форми залежно від величини зовнішнього теплового потоку, швидкості обдуву потоком повітря, режиму обтікання та тривалості їх дії.
2. Знаходження критичних значень параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку, швидкостей обдуву, часу їх дії) та технологічних параметрів зразків сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності) шляхом порівняння значень температур поверхні зразків сумішей з температурою займання частинок металевго пального у продуктах розкладання.
3. Термодинамічні дослідження температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату в залежності від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. Визначення критичних діапазонів їх зміни, в межах яких підвищується пожежовибухонебезпека сумішей, при їх спрацьовуванні в умовах застосування піротехнічних виробів.
4. Визначення механізму горіння та розробка математичних моделей горіння сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної (неорганічної) речовини в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Визначення закономірностей впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на межі стійкого та вибухобезпечного розвитку горіння сумішей в умовах зовнішніх термодій.
5. Проведення експериментальних досліджень для визначення впливу на швидкість розвитку процесу горіння сумішей технологічних параметрів їх зразків та параметрів зовнішніх термічних дій для широкого діапазону їх

зміни. Визначення критичних значень зміни швидкості горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних дій для різних значень технологічних параметрів, перевищення яких призводить до вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння.

6. Розроблення на базі проведених теоретико-експериментальних досліджень та стандартних прикладних програмних пакетів науково обґрунтованих методів для формування бази даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термічних дій, а також діапазоном зміни швидкості розвитку горіння сумішей для різних значень їх технологічних параметрів, перевищення яких призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування зарядів сумішей та руйнування піротехнічних виробів.

7. Практичне використання та впровадження розроблених методів в організаціях та на підприємствах України у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій для включення у нормативно-технічні документи на виготовлення, зберігання, транспортування та застосування як загальнопромислових виробів, так й виробів спеціального призначення на основі досліджуваних сумішей.

2.2. Основні фізико-хімічні властивості компонентів сумішей

Нижче представлено аналіз та узагальнення тих фізико-хімічних властивостей вказаних компонентів, які необхідні при теоретичному розгляданні отриманих експериментальних даних [34, 35, 40, 42, 65, 97, 144, 145, 188, 210, 276, 280, 288 – 290, 294, 322, 323].

Нітрати є солями азотної кислоти HNO_3 , при цьому найбільш часто застосовуються у різних галузях промислового виробництва та військовій техніці піротехнічні суміші на основі порошків нітрату натрію.

Властивості продуктів термічного розкладання нітратів. Проміжними та кінцевими конденсованими продуктами термічного розкладання окиснювачів є нітрити та оксиди. У ряді робіт вказується також можливість утворення перекисів та надперекисів як проміжних продуктів розкладання.

Нижче наводяться фізико-хімічні властивості вказаних продуктів стосовно окислювачів.

Нітрити – солі азотистої кислоти HNO_2 .

Вони являють собою іонні з'єднання. Нітрити лужних металів – стійкі речовини: термічне розкладання настає після плавлення. Решта з відомих нітритів (наприклад, нітрит барію) розкладаються до плавлення. Нітрит алюмінію – нестійке з'єднання, що розкладається при температурі нижче 328 К. Основні властивості нітритів наведені у табл. 2.1.

Використовуються позначення: ρ_0 – густина при нормальній температурі; $T_{\text{пер}}$ – температура поліморфного перетворення; $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення; $Q_{\text{пл}}$ – теплота плавлення; ΔH_{S0}^0 – теплота сублімації; $T_{\text{розк}}$ – температура початку розкладання; $Q_{\text{вип}}$ – теплота випаровування; P – тиск насиченої пари; ρ_p – густина у розплавленому стані; σ , η – поверхневий натяг та динамічна в'язкість розплаву.

Нітрити малоактивних металів при нагріванні розпадаються на нітрат, метал та оксиди азоту; нітрити більш активних металів – на оксиди, нітрати, оксиди азоту та азот. Термічне розкладання ускладнюється побічними реакціями оксидів азоту з нітритами та оксидами металів.

Нітрити лужних та лужноземельних металів являють собою кристалічні речовини без кольору (або жовтуватого відтінку), їх властивості (особливо властивості нітритів лужноземельних металів) вивчені недостатньо.

Таблиця 2.1

Основні властивості нітритів

Властивість	LiNO ₂	KNO ₂	NaNO ₂	PbNO ₂	CsNO ₂	Ba(NO ₂) ₂	Sr(NO ₂) ₂
$\rho_0, 10^3 \text{ кг/м}^3$	1,7	1,915	2,17	–	–	3,23	2,867
$T_{\text{пер}}, \text{ К}$	353... 365	269; 320... 322;436	431... 439	265	193; 175	–	–
$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	491... 499	687... 711	554... 556	688... 695	674... 679	540	–
$T_{\text{розк}}, \text{ К}$	573	723... 773	823	723... 773	723	490...493	513
$\rho_p = f(T), \text{ кг/м}^3$	–	$\rho_p = 2167 - 0,66T$	$\rho_p = 2226 - 0,746T$	–	–	$\rho_p = 3639 - 0,7T$	–
Температурний інтервал, К	–	710...750	554...723	–	–	550...620	–
$\eta = f(T), 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\eta = -14909,1 + 87,5812T - 0,171073T^2 + 1,11184 \cdot 10^{-4}T^3$	$\eta = 864,798 - 3,6176T + 5,06274 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,3653 \cdot 10^{-6}T^3$	$\eta = 187,18 - 0,876094T + 1,41024 \cdot 10^{-3}T^2 - 7,71608 \cdot 10^{-7}T^3$	$\eta = 8,754 \cdot 10^{-2} \exp(2262/T)$	$\eta = -182,963 + 0,828051T - 1,21823 \cdot 10^{-3}T^2 + 5,90224 \cdot 10^{-7}T^3$	–	–
Температурний інтервал, К	503... 527	687... 725	563... 613	712... 758	688... 739	–	–
$\sigma = f(T), 10^{-3} \text{ Н/м}$	$\sigma = 126 - 0,046(T - 273)$	$\sigma = 136,3 - 0,067(T - 273)$	$\sigma = 136,7 - 0,046(T - 273)$	$\sigma = 133,3 - 0,07(T - 273)$	$\sigma = 121,9 - 0,06(T - 273)$	–	–
Температурний інтервал, К	500... 550	720... 783	568... 673	700... 783	688... 783	–	–
$- \Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	–	370,28... 419,98	359,41	359,82	355,64... 364,01	784,92	750,2... 778,6
$- \Delta G_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	332,63... 339,74	260,66... 281,58	–	–	–	527,18	607,1... 625,6
$S_{298}^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	71,13... 89,12	117,15	105,86	–	–	182,84	175,73

Оксиди – основні продукти розкладання нітратів, перекисів, більш високих оксидів та інших окиснювачів. Властивості оксидів наведено у табл. 2.2.

Оксид літію Li_2O – речовина без кольору, найбільш термічно стійка серед оксидів лужних металів. Помітна сублімація Li_2O починається при нагріванні вище 2273 К. При випаровуванні частина пари оксиду дисоціює на атоми; при $T = 1337 \dots 1513$ К у дисоційованому стані знаходиться близько 10 % пари Li_2O . Оксид літію може утворюватися, крім термічного розкладання нітрату, при окисленні металічного Li; ця властивість відрізняє літій від інших лужних металів, при взаємодії яких з киснем отримуються перекисні з'єднання (деяка кількість Li_2O_2 утворюється разом з Li_2O , однак, вище 473 К Li_2O_2 розкладається на Li_2O та O_2).

Оксид калію K_2O – біла речовина з жовтуватим відтінком – продукт неповного окислення К у сухому кисні. У вакуумі K_2O розкладається при 673 К на К та KO_2 . У повітрі він плавиться при 980 К; одночасно або дещо раніше починається розкладання оксиду.

Оксид натрію – біла речовина. Енергія його кристалічної решітки дорівнює 2579,07 кДж/моль. При температурі вище 1573 К він помітно випаровується; при випаровуванні дисоціює. Теплоти дисоціації складають: для реакції $\text{Na}_2\text{O} = \text{NaO} + \text{Na} - 263,77$ кДж/моль, для реакції $\text{NaO} = \text{Na} + \text{O} - 347,50$ кДж/моль.

Оксид рубідію Rb_2O – прозора блідо жовта речовина, що розпливається на повітрі. Вище 673 К розкладається з утворенням перекису: $2\text{Rb}_2\text{O} = \text{Rb}_2\text{O}_2 + 2\text{Rb}$.

Розкладання може відбуватися під впливом світла. У вакуумі оксид сублімує без розкладання при температурі нижче 773 К. Подальше нагрівання веде до дисоціації оксиду на Rb та Rb_2O_2 . Останнє з'єднання не випаровується до 903 К.

Оксид цезію Cs_2O – червона речовина; при нагріванні набуває пурпурного або чорного кольору. Вище 673 К розкладається аналогічно Rb_2O .

Оксид кальцію CaO – біла речовина, що утворюється при розкладанні CaCO_3 , а також окисленні Ca у кисні, CO та CO_2 .

Внаслідок високого значення теплоти утворення це з'єднання вельми стійке. Випаровування стає помітним з 2773 К.

При випаровуванні дисоціює; у продуктах дисоціації вміст атомарного кисню вище, ніж молекулярного. Залежність ступеня дисоціації від температури має екстремальних характер, максимальний вміст CaO у газовій фазі відповідає температурі плавлення.

Оксид стронцію SrO – речовина без кольору. При випаровуванні дисоціює аналогічно CaO . При нагріванні взаємодіє з CO_2 та з сірчаним газом. При кімнатній температурі взаємодіє з атмосферною вологою.

Оксид барію BaO – речовина без кольору з кубічною решіткою; є відомості про існування аморфного BaO та BaO з гексагональною решіткою. Випаровується практично без дисоціації.

Таблиця 2.2

Властивості оксидів лужних та лужноземельних металів

Властивість	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	SrO	BaO
$\rho_0, 10^3 \text{ кг/м}^3$	2,013	2,27... 2,39	2,32	3,72	–	4,7	5,72
$T_{пл}, \text{ К}$	1700 ± 15	1193	980	900	763	2703... 2733	2193... 2196
$Q_{пл}, \text{ кДж/моль}$	48,95	29,73	28,45	23,85	–	69,87	57,74
$T_{розк}, \text{ К}$	Дис. при випаров.	Дис. при випаров.	< 980 К (пов.) 674 (вак.)	673	673	Дис. при випаров.	Випаров. без дис.
$\Delta H_{80}, \text{ кДж/моль}$	460,24	–	–	–	–	530,28	426,31
$P=f(T), \text{ Па}$	$lgP = 15,32 - 16200/T$	$lgP = 13,74 - 24044/T$	$lgP = 13,74 - 24262/T$	–	–	$lgP = 13,68 - 26130/T$	$lgP = 12,08 - 21110/T$
Температурний інтервал, К	1233... 1573	298... 1190	298... 2500	–	–	1000... 2730	1000... 2196
$P=f(T), \text{ Па}$						$lgP = 11,11 - 22070/T$	$lgP = 10,12 - 16800/T$
Температурний інтервал, К						2730... 3590	2196... 3277
$-\Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	598,73	430,53	363,17	346,85	317,98... 344,76	590,36	556,47
$S_{298}^0, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	37,89	71,13	94,14	109,6... 112,97	96,23... 123,85	54,39... 55,65	70,29
$C_{P298}^0, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	54,09	72,38	83,68	83,68	75,77	44,52... 45,02	47,24
$C_P=f(T), \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$C_P = 62,5 + 25,44 \cdot 10^{-3}T - 14,14 \cdot 10^5 T^{-2}$	$C_P = 65,69 + 22,59 \cdot 10^{-3}T$	$C_P = 66,53 + 29,78 \cdot 10^{-3}T$	$C_P = 64,43 + 24,27 \cdot 10^{-3}T$	$C_P = 69,04 + 22,59 \cdot 10^{-3}T$	$C_P = 51,63 + 4,69 \cdot 10^{-3}T - 7,556 \cdot 10^5 T^{-2}$	$C_P = 53,3 + 4,35 \cdot 10^{-3}T - 8,3 \cdot 10^5 T^{-2}$
Температурний інтервал, К	298... 1700	298... 1100	280... 980	298... 900	298... 763	298... 1200	298... 1200
$C_P=f(T), \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	–	–	–	–	–	$C_P = 55,27 + 1,21 \cdot 10^{-3}T$	$C_P = 57,11 + 0,669 \cdot 10^{-3}T$
Температурний інтервал, К	–	–	–	–	–	1200... 2730	1200... 2196
$C_P, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	100,4	112,97	92,05	92,05	92,05	66,94	66,94
Температурний інтервал, К	1700... 5300	1700... 5300	1700... 5300	1700... 5300	1700... 5300	2730... 6000	2196... 6000

Перекиси утворюють усі лужні метали, а також усі елементи другої групи, за виключенням Be. Перекиси Ca, Sr, Ba більш стійкі по відношенню до вологи та CO₂, ніж перекиси лужних металів. У воді вони не розкладаються. Більшість лужних металів здатна також утворювати надперекиси. Надперекиси лужних металів (за виключенням LiO₂) достовірно відомі та вивчаються. Надперекиси лужноземельних металів вивчені вельми слабо внаслідок їх нестійкості.

Властивості перекисів та надперекисів лужних металів наведені у табл. 2.3.

Перекис літію Li₂O₂ – речовина блідо-жовтого кольору з гексагональною решіткою. При її нагріванні у вакуумі при 573 К утворюється Li₂O. При 498...508 К перекис літію зазнає поліморфне перетворення. На повітрі, починаючи з 588 К, відбувається інтенсивне виділення кисню з великим ендотермічним ефектом.

Перекис натрію Na₂O₂ – речовина, що існує у двох модифікаціях – Na₂O₂ (I) та Na₂O₂ (II). Перша модифікація стійка до 785 К; друга – стійка від цієї температури до точки плавлення. При нагріванні Na₂O₂ вже при 584...673 К спостерігається деяка втрата кисню. При 813 К відбувається бурне розкладання перекису з утворенням Na₂O; при 909 К розкладання повністю завершується. Нітрит натрію реагує з Na₂O₂ при 573 К з утворенням нітрату.

Надперекис натрію NaO₂ поліморфних перетворень не має; існує у вигляді гранецентрованої решітки типу піриту. Його розкладання починається при 373...393 К з виділенням кисню та утворенням безперервного ряду твердих розчинів; граничних твердий розчин складу Na₂O_{3,6} розкладається до перекису натрію при 523 К.

Перекис калію K₂O₂ – вельми нестійке з'єднання, що окислюється на повітрі до надперекису KO₂. Має ромбічну решітку. Утворюється при розкладанні надперекису у вакуумі при 548...563 К, а також при взаємодії металічного K з O₂.

Надперекис калію KO₂ – речовина жовтого кольору, що існує у чотирьох модифікаціях. α-KO₂ з тетрагональною решіткою стійкий від 198 К до 373 К.

При 373 К відбувається перехід у β - KO_2 з кубічною гранецентрованою решіткою, ізоморфною з NaO_2 . Існують також дві низькотемпературні модифікації – в інтервалі температур 198...153 К, та нижче 153 К. Температура початку розкладання 873 К.

Таблиця 2.3

Основні властивості перекисів та надперекисів лужних металів

Властивість	Li_2O_2	K_2O_2	KO_2	Na_2O_2	NaO_2	Pb_2O_2	PbO_2	Cs_2O_2	CsO_2
$\rho_0, 10^3 \text{ кг/м}^3$	2,30	2,40	2,16	2,60	2,21	3,65	3,06	4,47	3,72
$T_{\text{пер}}, \text{ К}$	498... 508	373	785	–	–	–	–	–	–
$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	698	763	713	869	–	840	685	870	723
$T_{\text{розк}}, \text{ К}$	573... 588	–	933	584... 673; 813	373... 393	–	840	923	623
$-\Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль}$	632,62	495,8	282,84	510,87	260,66	487,44	284,51	401,66	289,5
$S_{298}^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	56,48	112,97	116,69	93,3	115,9	103,76	–	117,99	–
$C_{p298}^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	70,63	100,16	77,53	89,33	72,13	–	–	–	–

Перекис рубідію Rb_2O_2 має ромбічну решітку, плавиться при 840 К.

Надперекис рубідію RbO_2 – жовта речовина з тетрагональною решіткою. Розкладається при температурі вище 840 К. При вивченні розкладання RbO_2 утворення Rb_2O_3 та твердих розчинів між RbO_2 та Rb_2O_2 не знайдено. Можливе утворення з'єднання $\text{Rb}_4^+(\text{O}_2^-)_2\text{O}_2^{2-}$ з кубічною решіткою ($a = 0,93 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

Перекис цезію Cs_2O_2 – речовина жовтуватого кольору з ромбічною решіткою. У розплавленому стані не розкладається до 923 К.

Надперекис цезію CsO_2 – речовина жовто-золотистого кольору з тетрагональною решіткою. Починає дисоціювати при 623 К. При 673 К пружність дисоціації досягає 931 Па. Водень відновлює CsO_2 при 573 К з утворенням CsOH , H_2O та O_2 . З Cs_2O_2 надперекис цезію твердих розчинів не утворює. Можливе існування з'єднання $\text{Cs}_4^+(\text{O}_2^-)_2\text{O}_2^{2-}$ з кубічною решіткою ($a = 0,986 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

2.3. Характеристики порошків компонентів та зразків ущільнених сумішей

Нижче наводяться основні характеристики використовуваних порошків металевих палих, окиснювачів та їх ущільнених сумішей з добавками органічних та неорганічних речовин, що виготовлялись за технологією, прийнятою у піротехнічному виробництві [35, 144, 208].

Основні характеристики магнієвих порошків. За ступенем роздрібнення магнієві порошки розділяються на марки МПФ, які регламентуються державними стандартами [35, 65, 97, 161, 162, 188, 208]. Гранулометричний склад, середня крупність магнієвих порошків представлено у табл. 2.4, 2.5.

Таблиця 2.4

Гранулометричний склад магнієвих порошків

Залишок на ситах, мас. %	Розмір частинок, мкм															
	< 10	10	18,3	32	37,6	54	57,2	90	145	146	200	255	300	350	390	
МПФ – 1	–	–	–	–	–	–	–	0,3	3,4	–	10,8	28,0	25,3	21,6	10,3	
МПФ – 2	–	–	–	–	–	1,0	–	4,6	61,0	–	30,0	2,4	0,4	–	–	
МПФ – 3	–	–	–	–	–	–	8,1	72,0	–	20,0	–	–	–	–	–	
МПФ – 4	–	–	–	–	6,0	6,0	48,0	39,0	–	0,8	–	–	–	–	–	

Таблиця 2.5

Питома поверхня та середня крупність магнієвих порошків

Марка металу	Метод визначення			d_m , мкм
	Газохромографічний, $\text{м}^2/\text{кг}$	ПСХ – 2, $\text{м}^2/\text{кг}$	Адсорбційний, $\text{м}^2/\text{кг}$	
МПФ – 4	100	118,5	105,3	74,5
МПФ – 3	104,2	22,6	97,4	135
МПФ – 2	80	–	59,8	182
МПФ – 1	–	–	36,7	305

Основні характеристики алюмінієвих порошків. В промисловості застосовуються різноманітні методи для отримання алюмінієвих порошків. Одним із основних є процес розпилення розплавленого алюмінію через форсунку, при температурі 993...1063 К, з використанням струменя стислого повітря, збагаченого азотом. Одержані частинки осаджуються в пилоосаджувачі. Середній розмір частинок порошку, отриманого розпиленням, лежить в діапазоні 150...200 мкм. Готовий порошок містить 0,5...1,5 % Al_2O_3 . Із зменшенням розміру частинок вміст Al_2O_3 збільшується, досягаючи при діаметрі частинок 1 мкм 3 % і більше. Частинки, отримані шляхом розпилення, мають форму, близьку до овальної або каплевидної, а їх поверхня характеризується наявністю виступів і западин з округленими кінцями.

Порошок для подальшого використання піддається розсіюванню через сита для поділу на фракції, що відповідають конкретним маркам (табл. 2.6).

Середня крупність обчислюється за допомогою такої формули:

$$K = \sum_i \beta_i \cdot \delta_i, \quad (2.1)$$

де β_i – масові частки з середніми діаметрами δ_i . Очевидно середня крупність K при достатньо вузьких фракціях відповідає діаметру d_{43} .

З таблиці 2.6 видно, що питома поверхня порошку, визначена за допомогою приладу Дерягіна, в кілька разів перевищує розрахункову, що ґрунтується на припущенні про сферичну форму частинок. Такі відмінності зумовлені наявністю шорсткості та тріщин на поверхні частинок реальних порошків.

Необхідно також враховувати недоліки як методів визначення середнього діаметра частинок, так і способу визначення питомої поверхні за допомогою опору фільтрації.

Гравіметрична густина (насипна маса) всіх марок порошку ПА порядку 960 кг/м³.

Для отримання більш високодисперсних порошків застосовують процес помелу порошків, які отримують шляхом розпилення, в кульових млинах із додаванням 1,5...2,5 % стеарину для запобігання конгломерації частинок під час подрібнення.

В результаті цього змінюється не лише розмір, але й форма частинок: утворюється пудра з лускоподібними частинками (наприклад, марки ПАК, ПП).

Помел в кульовому млині також призводить до збільшення загальної поверхні порошку. Крихкий шар первинної термічної плівки аморфного оксиду алюмінію розривається і рівномірно розподіляється на поверхні нових частинок у вигляді острівців.

На новоутворених поверхнях виникає гідрооксидна плівка в результаті окиснення твердого алюмінію в умовах вологої атмосфери.

Алюмінієвий порошок АСД – Т з добавкою титану виготовляється промисловістю методом пульверизації розплавленого алюмінію за допомогою нагрітого азоту. Сировиною для порошку служить первинний алюміній, а

також титан губчастий марки ТГ з твердістю не нижче *НВ* 120. Порошок має сірий колір та сферичну форму частинок. Вміст активного металу – не менше 99 %, питома поверхня (що вимірюється приладом ПСХ) – 100...160 м²/кг, ступінь дисперсності відповідає залишку на ситі № 0125 не більше 0,25 % по масі. Вміст титана в порошку складає 0,35...0,60 %.

Таблиця 2.6

Гранулометричні характеристики порошків ПА

Марка порошку	Середня крупність <i>K</i> , мкм	Розрахункова питома поверхня, м ² /кг	Питома поверхня, визначувана на приладі Дерягіна, м ² /кг	Гранулометричний склад в масових відсотках								Повний прохід через сито з сіткою <i>N</i>
				Залишок на ситі з сіткою №, не більше, %				Прохід через сито з сіткою №, не більше %				
				045	025	016	01	025	014	01		
ПА – 1	306	7,3	34	12				20				063
ПА – 2	179	12,4	57		10				20			045
ПА – 3	105	21,2	39			10				30		025
ПА – 4	56	39,5	95				15				Не обм.	014

Отримання алюмінієвих порошків механічним методом ускладнюється через налипання частинок алюмінію на ріжучий інструмент, навіть при низькій подачі заготовки.

Легування алюмінію іншими металами допомагає уникнути цього ефекту.

Іншим підходом для подолання цієї проблеми є використання спеціального верстата, на якому злитки прямокутного перетину подрібнюються за допомогою циліндрової багатозубної фрези. Ця фреза здійснює обертання навколо своєї осі та коливальний рух по дузі кола завдяки гідравлічному вузлу. Розміри стружки залежать від таких факторів, як ширина та крок зубів фрези, відстань між центром коливання та віссю обертання фрези, швидкість обертання фрези та швидкість подачі чушки.

Для отримання ультрадисперсних алюмінієвих порошків можуть використовуватися електролітичні та термічні методи.

Припускаючи, що зародок має форму, аналогічну елементарній кристалічній решітці, можна визначити сумарну вільну енергію кристалізації алюмінію в залежності від розміру кристалічного зародка (кубічна решітка $a = 4,04 \cdot 10^{-10}$ м) за допомогою відповідного співвідношення:

$$\Delta Z_{\text{сум}} = \Delta Z \cdot A^3 + 6A^2 \delta, \quad (2.2)$$

де A – ребро куба; δ – питома поверхнева енергія.

У разі малого розміру зародка енергія утворення межі розділу становить одну третину від вільної енергії кристала, що дає змогу виконати приблизні розрахунки, результати яких отримано:

$$A_{Al} = -1,33 \frac{\delta}{\Delta Z}. \quad (2.3)$$

Розрахунки продемонстрували, що теоретично можна отримати ультрадисперсні порошки з розмірами частинок, що наближаються до елементарної комірки кристалічної решітки, тобто до $4 \cdot 10^{-10}$ м.

Для отримання таких порошків необхідно створити умови, які дозволяють стабільним кристалам одразу покинути зону взаємодії, щоб запобігти їх укрупненню. У випадку термічних процесів це можна забезпечити шляхом проведення реакції в газовому потоці, а для електролітичних процесів — безперервним видаленням катодних відкладень. У разі електролітичного методу виготовлення алюмінієвих порошків використовуються легкоплавкі розплави з високим вмістом хлориду алюмінію, що дозволяє металевому алюмінію осідати на катоді у вигляді дуже дрібних частинок і волокон, які погано утримуються на катоді та диспергуються у розчині.

Основні характеристики порошків окиснювачів. На відміну від металевих порошків, дисперсність окиснювачів (наприклад, нітрату натрію), що виробляються хімічними підприємствами, не регламентується державними стандартами. Це зумовлено тим, що будь-які відхилення технологічних параметрів при виготовленні окиснювачів мають різний вплив на процес зростання кристалів [35, 144, 208].

Як наслідок, можливий випуск продукції з суттєвими коливаннями в складі за розмірами частинок від партії до партії. Тому перед використанням окиснювачів як компонентів піротехнічних сумішей обов'язково проводиться їх підготовка, що включає сушку, подрібнення та подальший ситовий аналіз, аналогічно процесу з металевими порошками. В лабораторній практиці, при дослідженні впливу дисперсності порошків нітрату натрію на процес горіння сумішей та ефективність дії виробів на їх основі, використовуються результати ситового розсівання, що обробляються для визначення так званої середньої крупності $d_{ок}$ (мкм), яка розраховується як сума часток середніх діаметрів усіх фракцій порошку. Математичний вираз для $d_{ок}$ має наступний вигляд:

$$d_{ок} = \sum_{i=1}^n m_i d_i, \quad (2.4)$$

де $d_i = \frac{d_{окmin} + d_{окmax}}{2}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) — середні діаметри фракцій, мкм; m_i ($i = 1, 2, \dots, n$) — відносний вміст фракції з відповідними середніми діаметрами. Значення

$d_{ок}$ для використовуваних нітратовмісних окиснювачів представлено у табл. 2.7.

Основні характеристики зразків ущільнених нітратно-металевих сумішей. Зразки сумішей виготовляли за допомогою різних методів ущільнюючого формування, переважно пресуванням [35, 65, 97, 144, 188, 208]. Це робиться з метою досягнення потрібної густини спресованого зразка. У цьому процесі коефіцієнт ущільнення $K_V = \frac{\rho_c}{\rho_{max}}$ (ρ_c – густина зразка (досягнута), ρ_{max} – максимально можлива густина зразка) для зразків, що розглядаються, складає 0,95...0,96, тобто зразки сумішей, що використовуються, мали практично максимальні значення K_V і були газонепроникними [35, 144, 208]. У ході дослідження залежностей швидкості та меж горіння від температури нагріву й зовнішнього тиску пресування сумішей здійснювалося у оболонки з матеріалів, що мають різні теплофізичні характеристики (табл. 2.8) діаметром $D = 2...3 \cdot 10^{-2}$ м і товщиною $h = 2...2,5 \cdot 10^{-3}$ м. Для забезпечення стабільних умов горіння зразків сумішей висоти H запресовок при зазначених діаметрах були: $H = 4...6 \cdot 10^{-2}$ м.

Згідно з експериментальними дослідженнями [35, 144, 208] основні теплофізичні властивості матеріалу оболонки та сумішей (об'ємна теплоємність C_V , Дж/(м³·К) і коефіцієнт теплопровідності λ , Вт/(м·К)) значно впливають на характер процесу їх горіння. Найбільш докладні та систематизовані дані щодо C_V та λ показують, що температура нагріву має найбільший вплив на ці властивості. Встановлено, що температурні залежності зазначених властивостей у діапазоні температур $T = 300...1000$ К можна апроксимувати степеневими функціями з відносною похибкою 7...10 % [35, 144, 208]:

$$C_V(T) = C_{V0} \cdot T^\alpha, \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}; \lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\alpha, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (2.5)$$

де α , C_{V0} та λ_0 – емпіричні константи, що залежать від матеріалу оболонки та природи суміші.

Таблиця 2.7

Характеристики порошків нітратовмісних окиснювачів

Окиснювач	Розмір частинок, мкм			Питома поверхня, 10^3 м ² /кг (по Дерягіну)
	d_{max}	d_{min}	d_N	
NaNO ₃ (вихідний)	500	280	390	0,016
	280	160	220	0,017
	160	125	142,5	0,0148
	125	112	117,5	0,0234
	112	100	106	0,0256
	100	0	50	0,0365
NaNO ₃ (подрібнений)	280	160	220	0,026
	160	125	142,5	0,032
	125	110	117,5	0,029
	112	100	106	0,030
	100	0	50	0,048
Ba(NO ₃) ₂ (вихідний)	280	160	220	0,00755
	160	125	142,5	0,00987
	125	110	117,5	0,00796
	112	100	106	0,0115
	100	0	50	0,0309
Ba(NO ₃) ₂ (подрібнений)	280	160	220	0,00658
	160	125	142,5	0,00681
	125	112	117,5	0,00707
	112	100	106	0,00765
	100	0	50	0,0237
KNO ₃ (вихідний)	500	280	390	0,0199
	280	160	220	0,0292
	160	125	142,5	0,0309
	125	110	117,5	0,0301
	112	100	106	0,0288
	100	0	50	0,0267
KNO ₃ (подрібнений)	500	280	390	0,0247
	280	160	220	0,0277
	160	125	142,5	0,0289
	125	110	117,5	0,0275
	112	100	106	0,0262
	100	0	50	0,0337
Sr(NO ₃) ₂ (вихідний)	500	280	390	0,0071
	280	160	220	0,00849
	160	125	142,5	0,00918
	125	112	117,5	0,00947
	112	100	106	0,0104
	100	0	50	0,0123
Sr(NO ₃) ₂ (подрібнений)	280	160	220	0,00925
	160	125	142,5	0,0108
	125	112	117,5	0,00985
	112	100	106	0,0193
	100	0	50	0,0131

Таблиця 2.8

Теплофізичні характеристики матеріалу оболонок ($T_0 = 293 \text{ К}$, $P = 10^5 \text{ Па}$)

Характеристика Матеріал	ρ , кг/м ³	λ , Вт/м·К	C , кДж/кг·К	C_V , Дж/м ³ ·К
Сталь	7830	53,6	0,405	$3,64 \cdot 10^6$
Латунь	8400	111	0,385	$3,23 \cdot 10^6$
Мідь	8900	390	0,388	$3,45 \cdot 10^6$
Алюміній	2650	209	0,896	$2,37 \cdot 10^6$

Примітка. ρ , λ , C , C_V – густина, коефіцієнт теплопровідності, питома та об'ємна теплоємність матеріалу оболонки відповідно.

Основу піротехнічних сумішей складають механічні суміші металу та окиснювача. Для оцінки їх об'ємної теплоємності застосовується наступна адитивна формула:

$$C_{Vc} = \xi_M \cdot C_{VM} + \xi_N \cdot C_{VN}, \quad (2.6)$$

де ξ_M , ξ_N – відносні масові вмісти в системі відповідно металевого пального і окиснювача; C_{VM} , C_{VN} – об'ємні теплоємності металу і окиснювача.

Варто зазначити, що використання адитивної формули (2.6) спрощується завдяки тому, що теплоємності окремих компонентів (металів та розглядуваного нітрату) відрізняються не більш, ніж на порядок ($300 \dots 2000 \text{ Дж/(м}^3 \cdot \text{К)}$) [35, 144, 208]) і мають приблизно однакові похибки їх визначення. Додаток органічної та неорганічної речовини зважаючи на її малість ($\varepsilon = 0,05 \dots 0,2$) не надає суттєвого впливу на величини як $C_{Vc}(T)$, так й $\lambda_c(T)$. Водночас теплофізичні характеристики розглядуваних піротехнічних сумішей ($C_{Vc}(T)$, $\lambda_c(T)$) в діапазоні температур $T = 300 \dots 600 \text{ К}$ апроксимуються наступними залежностями (відносна похибка $8 \dots 9 \%$):

$$C_{Vc}(T) = C_{V0} \cdot T^{0,4}, \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}; \quad (2.7)$$

$$\lambda_c(T) = \lambda_0 \cdot T^{0,4}, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (2.8)$$

де C_{V0} , λ_0 – емпіричні коефіцієнти, що залежать від природи суміші (табл. 2.9).

В результаті проведених досліджень [35, 144, 208] встановлено, що температурні залежності $\lambda_c(T)$ та $C_{Vc}(T)$ для більш високих температур ($T > 600 \dots 700$ K) до реакційної зони к-фази суміші (див. розділ 1) значно слабші, ніж зазначені вище (див. (2.7), (2.8)). Тому в розрахунках по математичним моделям для визначення швидкостей і температури поверхні горіння багатокomпонентних сумішей (див. розділ 3), у першому наближенні ці залежності можна не враховувати, вважаючи, що теплоємність і теплопровідність залишаються сталими $\lambda_c = \text{const}$ та $C_{Vc} = \text{const}$ (відносна похибка не перевищує 8...11 %).

Таблиця 2.9

Значення емпіричних коефіцієнтів в формулах (2.45) та (2.46)

Суміш \ Коефіцієнт	C_{V0}	λ_0
Нітратно-алюмінієва суміш	$2,11 \cdot 10^5$	2,18
Нітратно-магнієва суміш	$1,27 \cdot 10^5$	2,65

У практичному використанні співвідношення компонентів в піротехнічних сумішах оцінюється за допомогою коефіцієнта надлишку окиснювача. Цей коефіцієнт характеризує ступінь відхилення даної системи від системи стехіометричного складу:

$$\alpha = \frac{\xi_N}{\xi_M \cdot l_c}, \quad (2.9)$$

де l_c – стехіометричний коефіцієнт [35, 144, 208]). При цьому суміші з $\alpha < 1$ вважаються Perezбагаченими металевим паливом, при $\alpha > 1$ – Perezбагаченими окиснювачем, а у випадку $\alpha = 1$ – система є стехіометричною.

Для визначення концентраційних меж горіння (меж горіння по α): верхніх концентраційних меж горіння $\alpha_{ВМГ}$ і нижніх концентраційних меж горіння $\alpha_{НПГ}$ ($\alpha_{ВМГ} < 1 < \alpha_{НПГ}$) використовувалися перехідні суміші, що складаються з тих же компонентів, що і основні, але з меншим надлишком магнію (при знаходженні $\alpha_{ВМГ}$) або з його великим вмістом (при знаходженні $\alpha_{НПГ}$). Для визначення $\alpha_{ВМГ}$ (аналогічно $\alpha_{НПГ}$) використовувалась наступна формула [35, 144, 208]:

$$\xi_{ВМГ} = \frac{\xi_{м1} + \xi_{м2}}{2}, \quad (2.10)$$

де $\xi_{м1}$ – відносний масовий вміст металу, при якому вже не горить жоден з узятих для дослідження зразків; $\xi_{м2}$ – відносний масовий вміст металу при якому ще згоряють усі зразки; $\xi_{ВМГ}$ – відносний масовий вміст металу в системі, відповідний $\alpha_{ВМГ}$ (див. формулу (2.9)).

2.4. Методи досліджень та установки, що моделюють процеси займання та розвитку горіння зразків сумішей в умовах підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па)

Нижче описано сучасні методики дослідження та стандартне піротехнічне обладнання [35, 65, 97, 144, 188, 208], що моделює вплив основних параметрів зовнішніх термодій (підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па)) на вироби та процеси загоряння та розвитку горіння зразків сумішей.

Методи експериментальних та теоретичних досліджень. Середнє значення швидкості горіння зразка піротехнічної суміші обчислюється за формулою:

$$u = \frac{h}{\tau} \quad (2.11)$$

де h – висота зразка, τ – середній час згорання зразка.

Для реєстрації початку і завершення горіння зразка найефективнішими є безконтактні методи, при яких датчики, що реагують на зміни фізичних параметрів, не піддаються прямому впливу високотемпературних продуктів згорання. Одним з таких методів є використання датчиків теплового випромінювання.

Експериментальні дослідження, проведені з метою визначення оптимального місця розташування приймачів теплового випромінювання при спалюванні зразків сумішей на повітрі, показали, що використання фотодіодів (як приймачі випромінювання використовувалися фотодіоди ФД – 1, ФД – 2, ФД – 3а) показали, що при реєстрації сигналу датчиком, направленим на передній (що горить) торець зразка суміші і безперервно сприймаючим випромінювання факела, найбільша складова похибки вимірювання часу горіння виникає при завершенні процесу горіння. Тривалість спаду сигналу обумовлена кількома факторами, такими як неплщинність поверхні горіння, свічення конденсованих продуктів згорання і догорання оболонки, і може тривати кілька секунд.

Значно точнішою та об'єктивнішою є реєстрація моменту завершення процесу горіння за допомогою фотодатчика, розташованого напроти заднього торця зразка, який фіксує появу свічення в отворі заднього бронювання. Такий підхід дозволяє використовувати просту та доступну конструкцію зразка, яка відрізняється від традиційних моделей, що широко застосовуються в піротехнічній промисловості [35, 144, 208], лише наявністю отвору в торцевому бронюванні. Виконання отвору не потребує складної механічної обробки і зводить до мінімуму зміни в існуючій технології. Як мірну базу при цьому використовують повну висоту зразка. Вплив нестаціонарних ділянок процесу на початку та кінці горіння (кінцеві ефекти) може бути практично усунутий завдяки вибору оптимальної висоти заряду.

Ключову роль у вимірюванні швидкості горіння відіграє спосіб запалювання. Головною вимогою до цього процесу є короткий час запалювання, визначений тепловим потоком, поєднаний з одночасним

запалюванням усієї поверхні зразка. Для запалювання зразків найчастіше використовуються електричні спіралі та порохове навішування. Окрім того, застосовуються методи променистого нагріву, з використанням дугових печей і імпульсних лазерів як джерел випромінювання [35, 144, 208]. Однак перші два способи є більш простими та забезпечують кращу рівномірність запалювання.

З метою вибору оптимального способу запалювання було проведено численні експерименти [35, 144, 208]. Досліджувалися зразки пресованої спалахної суміші з діаметром від 10^{-2} до $3 \cdot 10^{-2}$ м, отримані при тиску пресування 100, 200 і 300 МПа. Для запалювання використовувались ніхромові спіралі двох типів — циліндричні та плоскі, а також навішування зерненого спалахного складу, яке розміщувалося у спалахній камері пірогенного типу з соплом, орієнтованим на заряд, або розташовані безпосередньо біля торця заряду в перкалевому мішечку. Як зернене навішування випробуванням піддавалися спеціальні суміші, димний порошок ДРП і гвинтівковий порошок ВТ. Результати експериментів показали, що час запалювання та розповсюдження полум'я по всій поверхні зразка при використанні спіралей значно довший, ніж при застосуванні зернених навішувань. Серед останніх найбільш ефективним виявився димний порошок, розміщений біля торця зразка в спеціальній втулці з прорізами, що забезпечують обтікання торця продуктами згоряння навішування.

У рамках експериментальних досліджень застосовувалися наступні відомі методи фізико-хімічного аналізу [35, 144, 208]: методи кінозйомки (кінокамера «Конвас-автомат» (швидкість зйомки 30 кадр/с)) та методи мікрозйомки (кінокамера СКС-1М (швидкість зйомки 3000...5000 кадр/с зі зменшенням у 1,5...2 раза)) процесу горіння сумішей та окремих металевих частинок; термопарні методи вимірювання температури поверхні горіння сумішей та температури їх продуктів згоряння (використовувались вольфрам-ренієві термопари зі спеціальними екранами, які захищають її від налипання конденсованих продуктів згоряння); безконтактні методи

фіксування початку та кінця горіння зразка суміші (температурні індикатори, фоточутливі елементи тощо).

У теоретичних дослідженнях використовувались сучасні методи математичного та експериментально-статистичного моделювання, чисельно-аналітичні методи рішення задач тепло- та масо-переносу, хімічної кінетики (інтегральні перетворення Фур'є, методи рішення трансцендентних рівнянь, обчислення інтегралів та н.), а також методи математичної обробки експериментальних даних (кореляції, регресії, інтерполяції) [34, 42, 144, 210].

Усі розрахунки по моделям здійснювались у режимі діалогу та реального часу на персональних комп'ютерах з використанням стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [34, 35, 144].

Піротехнічне обладнання, що моделює вплив зовнішніх термодій на нагрів зразків сумішей, їх займання, швидкість та межі горіння. Для моделювання теплового впливу різних вогнищ пожежі на піротехнічні вироби використовувався керований ІЧ-нагрів кварцовими лампами типу КГМ-220-1000-1 із застосуванням термодатчиків РИФ-101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К [34, 42]. Окрім того, для експериментальних досліджень також використовувались наведені нижче стандартні у піротехніці установки [35, 40, 144], які здобувачем вперше були зведені у єдиний керований комплекс, що моделює вплив основних параметрів зовнішніх термодій (підвищені тиски та температури нагріву) на процес займання та розвитку горіння сумішей.

Установка, яка призначена для спалювання одного зразка суміші при тисках до 10^7 Па. Загальний вигляд і схема установки зображені на рис. 2.1, 2.2. Вона включає прилад постійного тиску з фільтром, збірку і два мультиплікатори. Установка розміщується на столі. Регулятор тиску з'єднаний із збіркою через трубопровід. Фільтр є рідинним. Рівень води під

час заправки підтримується через зливний трубопровід і вентиль. Регулятор тиску працює пневматично. Збірка служить для збору продуктів згорання та є судиною високого тиску. Щоб зменшити перепад тиску на регуляторі, збірка попередньо наддувається до тиску, дещо нижчого за робочий тиск, який виникає під час спалювання зразка.

Камера згорання (рис. 2.3) виготовлена з неіржавіючої сталі і має зварену конструкцію. До корпусу приварені кілька важливих елементів: у верхній частині — штуцер для установки перехідника (4) з запобіжною мембраною (6), в нижній частині — патрубок-газохід з гайкою (13), через який продукти згорання виводяться в рідинний фільтр. Похило (див. перетин А – А) – два штуцери, призначені для підведення газу для наддування та установки датчика тиску. Запобіжна мембрана захищена від перегріву пластмасовим вкладишем (5) і закріплена накидною гайкою (7). Перехідник (4) може бути відгвинчений без зняття мембрани для очищення патрубка-газоходу від конденсованих продуктів згорання. На задньому торці зразка суміші встановлюється кінцева петарда для фіксації моменту завершення горіння. Зразок поміщається в камеру в металевому стакані (10), який нагвинчений на заглушку (11). Запалювання зразка здійснюється електрозапальником з навішуванням зерненого спалахного складу, що розташоване напроти переднього торця зразка в форсажній втулці з соплом, що створює запальник пірогенного типу.

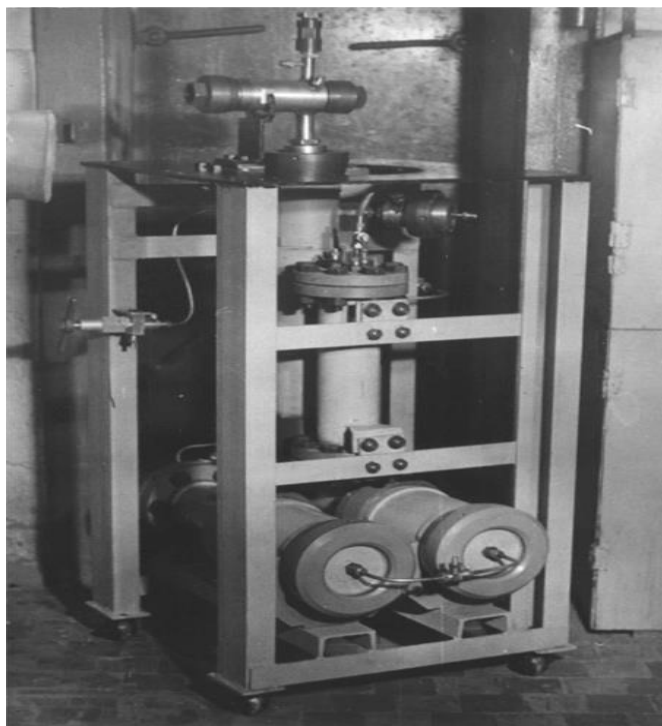


Рисунок 2.1 - Зовнішній вигляд установки.

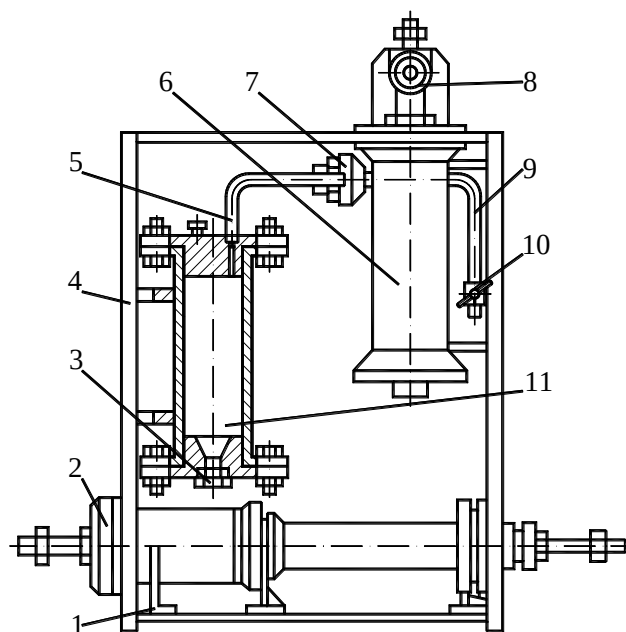


Рисунок 2.2 - Схема установки: 1 – кронштейн мультиплікатора; 2 – мультиплікатор; 3 – заглушка збірки; 4 – стіл; 5 – трубопровід від регулятора тиску до збірки; 6 – фільтр; 7 – регулятор тиску; 8 – камера згорання; 9 – трубопровід зливу; 10 – зливний вентиль; 11 – збірка.

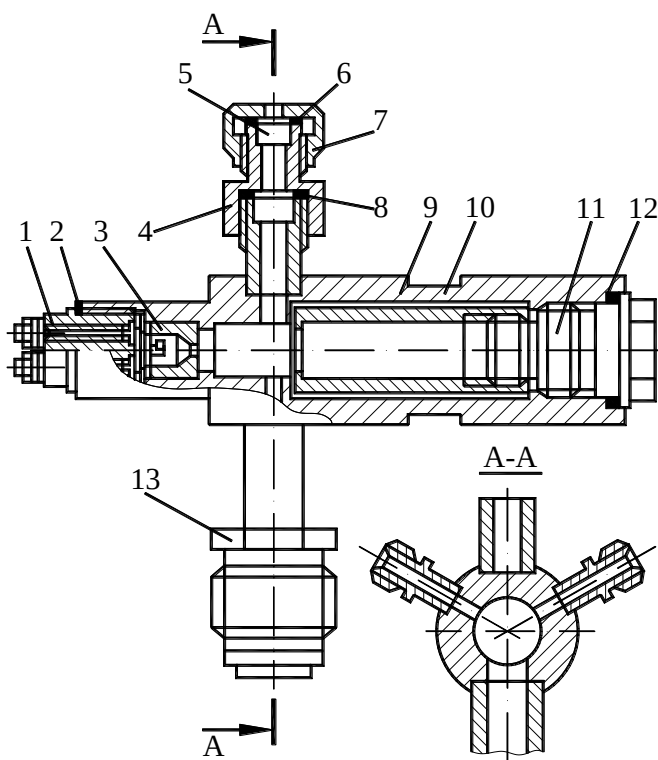


Рисунок 2.3 - Схема камери згорання установки: 1 – вузол електроконтактів; 2 – прокладка; 3 – форсажна втулка; 4 – перехідник; 5 – вкладиш; 6 – запобіжна мембрана; 7 – гайка; 8 – прокладка; 9 – корпус камери; 10 – стакан зі зразком суміші; 11 – заглушка; 12 – прокладка; 13 – гайка.

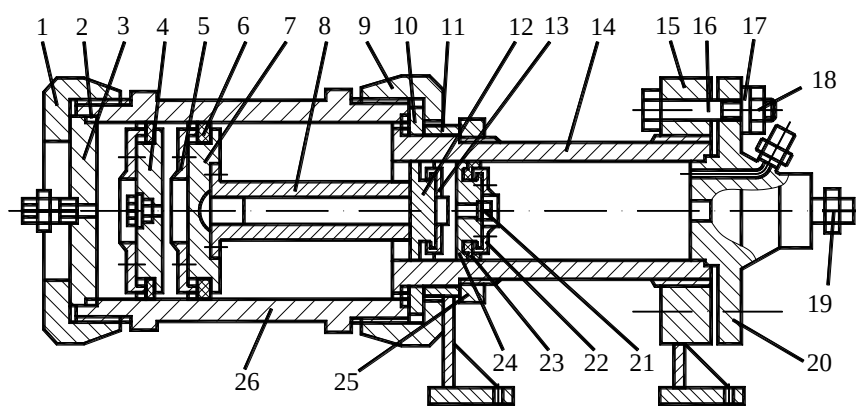


Рисунок 2.4 - Мультиплікатор установки: 1, 9, 18, 25 – гайки; 2 – прокладка; 3 – заглушка; 4, 7, 12, 24 – поршні; 5, 13, 22 – кільця підтисні; 6, 23 – манжети; 8 – штовхач; 10 – перехідник; 11 – кільце з кронштейном в зборі; 14 – циліндр малий; 15 – фланець з кронштейном в зборі; 16 – болт; 17 – шайба; 19 – штуцер; 20 – фланець; 21 – пробка; 26 – циліндр великий.

Мультиплікатор (рис. 2.4) використовується для підвищення тиску в установці до рівнів, вищих за тиск зовнішнього джерела (компресора, балонної батареї тощо). Конструктивно він складається з двох з'єднаних між собою циліндрів: великого (26) із внутрішнім діаметром 0,14 м та малого (14) із діаметром $7,5 \cdot 10^{-2}$ м. Відношення площ цих циліндрів становить 3,5.

Основні елементи мультиплікатора:

Закриття великого циліндра: здійснюється заглушкою (3) і гайкою (1).

З'єднання циліндрів: відбувається через перехідник (10), гайку (9), кільце (11) з привареним до нього кронштейном, та гайку (25).

Малий циліндр: оснащений фланцем (20), на якому змонтовано зворотний клапан зі штуцером (19), а також приварений штуцер для підведення газу.

Поршнева система:

У великому циліндрі розташовані поршні (4 і 7), у малому — (12 і 24). Поршні встановлені попарно для забезпечення надійності ущільнення.

Для випуску повітря з міжпоршневих порожнин під час складання встановлені спеціальні пробки.

Поршні оснащені безкаркасними гумовими манжетами (6 і 23), які кріпляться за допомогою підтискних кілець (5, 13, 22).

Штовхач (8) передає зусилля від великих поршнів до малих.

Похибка вимірювання швидкості горіння складає 8...10 %.

Установка, яка призначена для одночасного спалювання трьох зразків сумішей при температурах нагріву до 800 К та зовнішніх тисків до 10^7 Па (рис. 2.5).

Точність підтримки робочого тиску в цій установці складає ± 5 %. Установка включає прилад постійного тиску і систему нагріву, терморегулювання і реєстрації температури.

Прилад постійного тиску (рис. 2.6) складається з трьох камер згорання, які об'єднані в один блок.

Корпус рідинного фільтра, з яким пов'язаний блок камер згорання, заповнюється водою перед початком випробувань. Термостатування зразків здійснюється безпосередньо в камерах перед процесом спалювання.

При випробуванні прилад постійного тиску наддувається інертним газом. Всі три зразки запалюються одночасно.

Продукти згорання, охолоджені і очищені від конденсованих частинок в рідинному фільтрі, надходять до клапана постійного тиску, керованого стислим газом.

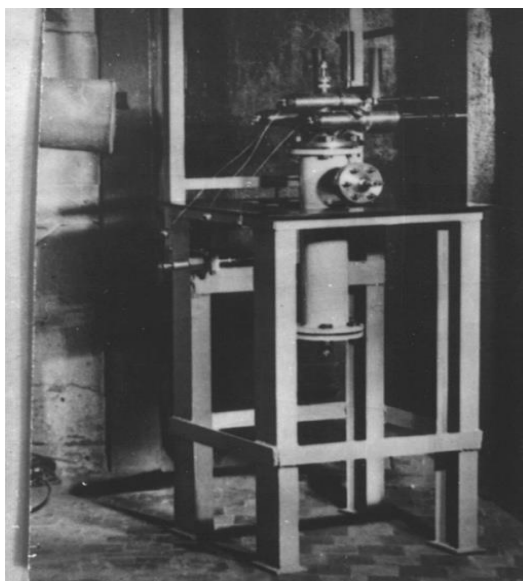


Рисунок 2.5 - Зовнішній вигляд установки.

Камера згорання (рис. 2.7) складається з корпусу (1), який з'єднаний патрубком із загальною кришкою блоку камер. У зоні, де розміщений зразок (5), монтується знімний електронагрівач (3).

Електронагрівач включає ніхромову спіраль, що знаходиться в ізоляційній керамічній оболонці. Корпус нагрівача виготовлений із нержавіючої сталі, має зварну конструкцію та є герметичним.

Внутрішній простір між корпусом і спіраллю заповнений азбестовим набиванням. До нагрівального елемента підводиться змінна напруга 100...200 В.

Задня кришка камери обладнана різьбленням, у яке вкручується фотодатчик для фіксації моменту завершення горіння зразка через отвір у донному бронюванні.

Напроти зразка, на ділянці камери, що не піддається термостатуванню, передбачено місце для встановлення пірогенного запальника, закріпленого на вузлі електроконтактів (6).

Для контролю й регулювання температури термостатування в корпусі камери вмонтовано ХА-термопару, яка під'єднана до системи терморегулювання. Ця система змонтованою на основі електронного регулюючого потенціометра ЕПР – 09МЗ.

Електронний регулюючий потенціометр є основним вузлом системи і основне призначення потенціометра є послідовний запис температурних показників в трьох камерах установки на діаграмній стрічці, а також для видачі електричних сигналів на ввімкнення та вимкнення нагрівальних камер при досягненні заданих температур.

Точність підтримки температури термостатирування складає $\pm 2\%$.

Для створення попереднього наддування перед спалюванням зразка установка забезпечена відповідною пневмосистемою. Ця система складається з пневмоциліндра, редукторів, балонної батареї тощо.

Одночасне спалювання в однакових умовах трьох зразків дозволяє знизити похибку у визначенні швидкості горіння до 5...7 %.

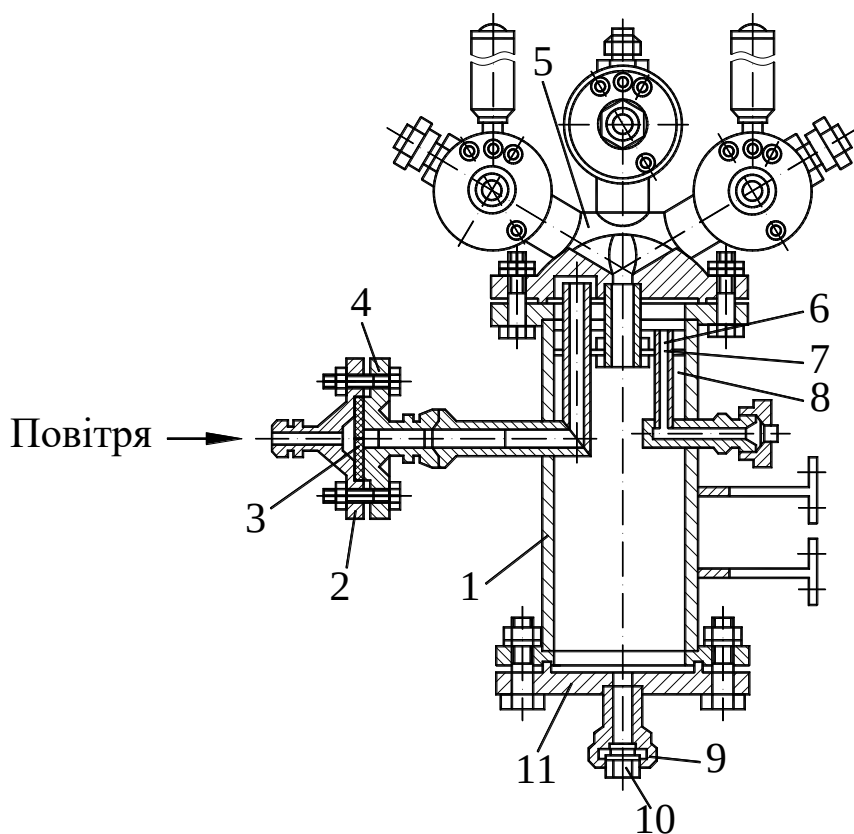


Рисунок 2.6 - Прилад постійного тиску установки: 1 – корпус фільтра; 2 – кришка клапана; 3 – мембрана; 4 – корпус клапана; 5 – блок камер згорання; 6 – зливний патрубок; 7 – механічний дисковий фільтр; 8 – вода; 9 – гайка; 10 – заглушка; 11 – кришка фільтра.

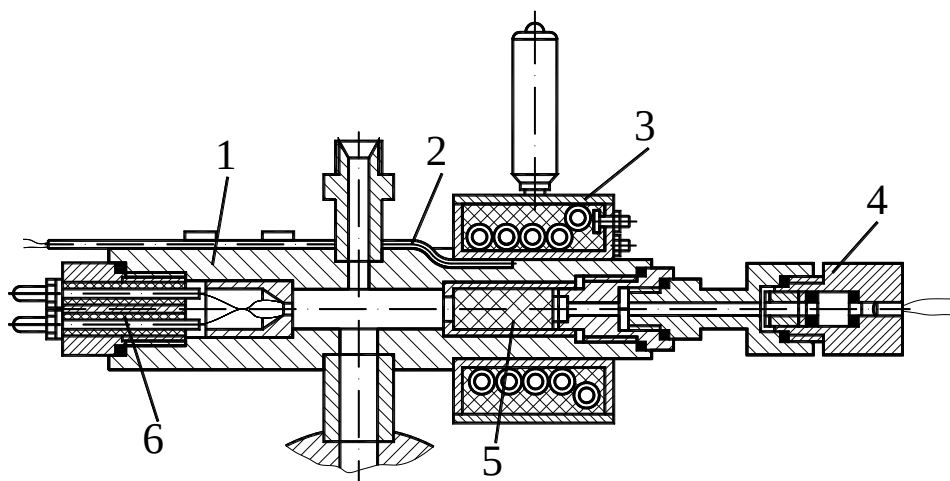


Рисунок 2.7 - Камера згорання установки: 1 – корпус камери; 2 – термопара; 3 – нагрівач; 4 – фотодатчик; 5 – зразок суміші; 6 – вузол електроконтактів із запальником.

Установка, яка призначена для одночасного спалювання п'яти зразків сумішей при температурах нагріву до 800 К та зовнішніх тисках до 10^7 Па. Установка містить прилад постійного тиску, збірник і мультиплікатори, які змонтовані на столі. Розташовані крани управління заправкою фільтра і зливом води.

Прилад постійного тиску (рис. 2.8) включає камеру згоряння (12), яка охолоджується водою, з'єднану патрубком-газоходом з рідинним фільтром. На корпусі фільтра розміщений пневморегулятор (21).

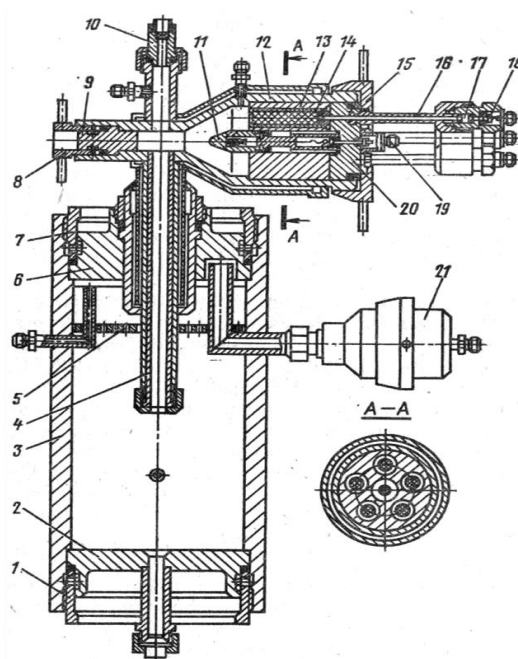


Рисунок 2.8 - Прилад постійного тиску установки: 1, 7, 8, 15 – гайки; 2 – нижня кришка фільтра; 3 – корпус фільтра; 4 – змінна трубка газоходу; 5 – механічний дисковий фільтр; 6 – верхня кришка фільтра; 9 – заглушка; 10 – перехідник з запобіжної мембраною; 11 – вузол займання; 12 – охолоджувана камера згоряння; 13 – блок, що термостатується; 14 – стакан з зразком суміші; 16 – перехідна трубка; 17 – захисне вікно; 18 – фотодіод; 19 – штекерний роз'єм запальника; 20 – кришка камери; 21 – пневморегулятор.

У камері знаходиться масивний блок (13) із нержавіючої сталі, оснащений п'ятьма гніздами для розміщення стаканів (14), що містять зразки суміші. Кожний зразок, призначений для випробувань на цій установці, має отвір у задньому торцевому бронюванні по осі симетрії для фіксації моменту завершення горіння. Камера оснащена самоущільнювальною кришкою (20), яка фіксується за допомогою гайки (15). На задній кришці встановлено вузол займання (11) із запальником, що містить навішування ДРП, спільний для всіх зразків.

Для забезпечення одночасного займання зразків на наконечнику вузла передбачено п'ять похилих каналів, осі яких спрямовані до центрів передніх торцевих поверхонь зразків. На задній кришці камери розміщено п'ять фотодатчиків для фіксації моменту завершення горіння.

Ці фотодатчики виготовлені на базі фотодіодів ФД-3А, встановлених в металевих корпусах і захищених від впливу високого тиску та температури перехідними трубками з вклеєними у них кварцовими світлопроводами і захисними вікнами з оргскла. Співвісність осей фотодатчиків із осями зразків та отворів у наконечнику вузла займання, спрямованими до центрів передніх торцевих поверхонь зразків, досягається за допомогою штифтів і посадочних отворів у відповідних деталях. Крім того, на задній кришці встановлено герметичний вивід контактів для підключення проводів електрозапальника, а з зовнішнього боку — штекерний роз'єм. Задня кришка, разом із гайкою (15) і фотодатчиками, фіксується на поворотному кронштейні, що дозволяє проводити процес перезарядки. Конструкція камери згоряння забезпечує швидку зміну зразків і очищення від конденсованих продуктів згоряння. Вкладна труба (4) газоходу є змінною, щоб запобігти пошкодженню через прогар. Пневморегулятор (21) забезпечує підтримку стабільного тиску в приладі для спалювання зразків із точністю $\pm 5\%$. Керування пневмосистемою установки здійснюється через пневмоциліндр. Зразки сумішей термостатуються разом із блоком (13). Завдяки малому часу перезарядки, що не перевищує

200 с, установка дозволяє випробовувати зразки, що термостатуються до 800 К, при цьому зміна початкової температури не перевищує 5 К.

Одночасне спалювання п'яти зразків у однакових умовах значно підвищує точність визначення швидкості горіння та збільшує ефективність проведення випробувань.

Час горіння визначається наступним чином:

початок горіння – по розмиканню ланцюга електрозапальника,
кінець – за показаннями фотодатчиків.

Реєстрація часу горіння всіх п'яти зразків і обчислення імпульсу тиску

$$I = \int_0^{\tau} P dt \text{ здійснюється автоматично за допомогою вимірювального комплексу}$$

з цифровою індикацією і виведенням на друкуючий пристрій.

Похибка вимірювання швидкості горіння суміші знижено до 2...3 % замість 5...7 % (при спалюванні трьох зразків суміші при розглядуваних зовнішніх умовах).

Висновки до розділу 2

1. Сформульовано методику проведення експериментальних та теоретичних досліджень для визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій та діапазонів зміни швидкостей розвитку процесу горіння сумішей для використовуваних у піротехнічному виробництві технологічних параметрів, перевищення яких призводить до передчасного займання та різкого прискорення процесу горіння їх зарядів в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків та, у кінцевому підсумку, до пожежовибухонебезпечного руйнування піротехнічних виробів.
2. Проведено систематизацію, аналіз та узагальнення основних фізико-хімічних властивостей компонентів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних та неорганічних речовин, необхідних як для розробки математичних моделей зовнішніх термічних дій на заряди сумішей,

а також займання та розвитку процесу їх горіння, так й для теоретичного аналізу отриманих експериментальних даних.

3. Сформульовано керований комплекс стандартного піротехнічного обладнання, що дозволяє: моделювати зовнішні термодії на піротехнічні вироби з зарядами сумішей без оболонок та з оболонками з різних матеріалів (сталь, мідь, картон) в умовах пожежі при їх зберіганні та транспортуванні; вимірювати швидкість розвитку процесу горіння сумішей в умовах впливу основних параметрів зовнішніх термодій (підвищені температури нагріву до 800 К та зовнішні тиски до 10^7 Па) та прогнозувати можливі вибухонебезпечні режими його протікання.

4. Удосконалено методику вимірювання швидкості горіння сумішей шляхом збільшення кількості одночасно спалюваних зразків, що дозволило знизити похибку вимірювання швидкості горіння з 8...12 % (один зразок) та 5...7 % (три зразка) до 2...3 % (п'ять зразків), а також шляхом вибору оптимальної висоти зразка суміші, яка найбільше залежить від дисперсності компонентів та відхилення від якої призводить до нестабільних ділянок, які розгораються, що значно знижує стійкість процесу горіння сумішей до різних зовнішніх дій.

РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНИХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ НА СУМІШІ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

У даному розділі базуючись на результатах проведених теоретико-експериментальних досліджень представлено нові дані щодо моделювання процесів нагріву, займання та розвитку горіння зразків сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів. Розроблено більш точні математичні моделі зовнішнього нагріву зразків сумішей різної геометричної форми, що дозволяють визначати критичні значення зовнішніх теплових потоків та часів їх дії в умовах зберігання та транспортування виробів, а також критичні значення швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря в умовах пострілу та польоту виробів [8, 159, 172, 174, 175, 178, 184], перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів сумішей, що призводить до руйнування виробів із утворенням високотемпературних продуктів згоряння (до 3000...4000 K), які розлітаються в різні напрямки і становлять пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів (паливно-мастильних матеріалів, дерев'яних будівель, пускових установок з обслуговуючим персоналом тощо) (див. рис. 1.11 – 1.12).

3.1. Математичне моделювання процесів нагріву зразків сумішей різної геометричної форми при зовнішніх термічних впливах в умовах зберігання та транспортування виробів

Нижче представлені результати теоретичних досліджень температури на поверхнях зарядів сумішей різної геометричної форми, таких як плоскі пластини, циліндричні стрижні, напівсферичні елементи, пластини подвійної кривизни (згідно методик представлених в роботах [65, 92, 97, 188]).

Математична модель нагріву плоскої пластини. При зовнішній тепловій дії на поверхню пластини поступає рівномірно розподілений тепловий потік

$q_n(t)$ (рис. 3.1). У цьому випадку розглядається пластина, для якої $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$

(одномірність розподілу тепла углиб пластини), а також глибина зони термодії $\delta \approx H$ ($\delta = 2 \cdot \sqrt{a^2 \cdot \tau}$, де a^2 – коефіцієнт теплопровідності суміші ($\text{м}^2/\text{с}$); τ – час зовнішньої теплової дії, с), тобто враховується теплообмін на нижньому боці пластини. Крім того, припускається, що тепловтрати через випромінювання є знехтувано малі (внаслідок малих значень температури поверхні заряду (не більше 1100...1300 К [35, 144])).

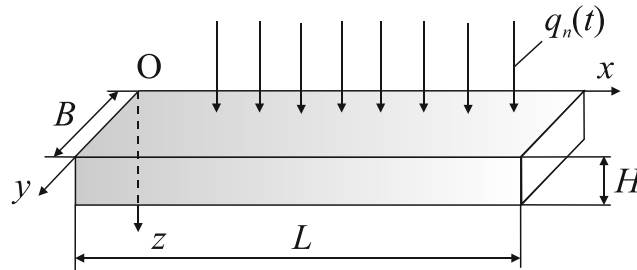


Рисунок 3.1 - Схема нагрівання плоскої пластини зовнішньою тепловою дією: B , H , L – ширина, товщина та довжина пластини, м; $B < L$, $H < B$; $q_n(t)$ – зовнішній тепловий потік, $\text{Вт}/\text{м}^2$.

Отже, розглядається така одномірна, нестационарна та нелінійна математична модель поверхневого нагріву пластини [32, 34, 42]:

$$C_V(T(z,t)) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(T(z,t)) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right), \quad 0 < z < H, \quad t > 0, \quad (3.1)$$

$$T(z,t)|_{t=0} = T_0, \quad (3.2)$$

$$\lambda(T(z,t)) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H} = q_n(t), \quad (3.3)$$

$$\lambda(T(z,t)) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad (3.4)$$

де $T(z,t)$ – температура в різних точках z по товщині пластини в різні моменти часу t , T_0 – початкова температура пластини, К.

Для вирішення задачі (3.1) – (3.4) необхідно врахувати залежності об'ємної теплоємності $C_V(T)$ і коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$ сумішей [32, 35, 144]:

$$C_V(T) = C_{V0} \cdot T^\nu, \quad \lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu, \quad (3.5)$$

де C_{V0} , λ_0 , ν – емпіричні константи.

Зробимо заміну змінних

$$\theta(z, t) = T(z, t)^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}. \quad (3.6)$$

Одержуємо систему рівнянь

$$\frac{\partial \theta(z, t)}{\partial t} = a_0^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta(z, t)}{\partial z^2}, \quad (3.7)$$

$$\theta(z, t)|_{t=0} = 0, \quad (3.8)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(z, t)}{\partial z} \right|_{z=H} = \bar{q}_n(t), \quad (3.9)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (3.10)$$

$$\text{де} \quad \bar{q}_n = \frac{\nu+1}{\lambda_0} \cdot q_n(t), \quad a_0^2 = \frac{\lambda_0}{C_{V0}}. \quad (3.11)$$

Для розв'язання системи рівнянь (3.7) – (3.11) застосовуємо стандартне косинус-перетворення Фур'є [32, 34]. В результаті цього перетворення для функції $\theta(z, t)$ отримуємо наступний вираз:

$$\begin{aligned} \theta(z, t) = & \frac{a_0^2}{H} \cdot \int_0^t \bar{q}_n(\tau) d\tau + \frac{2 \cdot a_0^2}{H} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H} \cdot \\ & \cdot \left(\int_0^t \bar{q}_n(\tau) \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot (t-\tau)} d\tau \right). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Для випадку $\bar{q}_n(t) = q_{n0} = \text{const}$ вираз (3.12) спрощується:

$$\theta(z,t) = \bar{q}_{n0} \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right] \quad (3.13)$$

де
$$\bar{q}_{n0} = \frac{\nu+1}{\lambda_0} \cdot q_{n0}, \quad (3.14)$$

З спеціальної літератури [32, 42] знаходимо, що

$$2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} = -\frac{H^2 - 3z^2}{6H}. \quad (3.15)$$

Тоді отримуємо

$$\theta(z,t) = \bar{q}_n \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right]. \quad (3.16)$$

Враховуючи (3.6) та $\bar{q}_n = \frac{\nu+1}{\lambda_0} \cdot q_{n0}$ ($q_{n0} = \text{const}$), остаточно, отримуємо

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_{n0}}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + \frac{2H}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.17)$$

Математична модель нагріву циліндричного стрижня. Розглядаються суцільні протяжні циліндричні стрижні з радіусом R ($R \ll D$ – довжина циліндричного стрижня) із сумішей (рис. 3.2). Для значень радіусу R , що використовуються на практиці ($R = (10...30) \cdot 10^{-3}$ м), виконується умова $R \gg \delta = 2\sqrt{a_0^2 \cdot \tau}$, тобто глибина проникнення теплової хвилі у стрижень

набагато менше його радіуса. Таким чином, цей елемент можна розглядати як необмежений циліндр, бокова поверхня якого нагрівається тепловим потоком $q_n(t)$. Припускається, що здійснюється рівномірний нагрів поверхні стрижня, тоді $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} \approx 0$. При цьому тепловіддача через конвекцію і радіацію не враховується.

Рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у необмеженому циліндричному стрижні можна виразити у вигляді [32, 34, 42]:

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [\lambda(T) \cdot T], \quad t > 0, \quad 0 < r < R, \quad (3.18)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.19)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = q_n(t), \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad T|_{r=0} \neq \infty, \quad (3.21)$$

де $T(r, t)$ – поточна температура в залежності від радіуса та часу.

З врахуванням $C_V(T)$ та $\lambda(T)$ (див. (3.5)) отримуємо

$$\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t} = a_0^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \tilde{\theta}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r} \right), \quad (3.22)$$

$$\tilde{\theta} \Big|_{t=0} = 0, \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \tilde{q}_n(t), \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \tilde{\theta} \Big|_{r=0} \neq \infty, \quad (3.25)$$

$$\text{де} \quad \tilde{\theta} = T^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}, \quad (3.26)$$

$$\tilde{q}_n(t) = \frac{q_n(t) \cdot (\nu + 1)}{\lambda_0}. \quad (3.27)$$

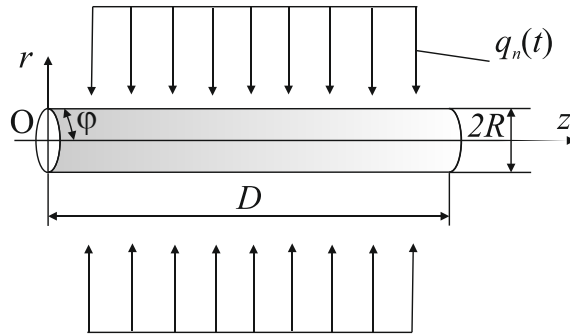


Рисунок 3.2 - Схема нагрівання циліндричного стрижня зовнішньою тепловою дією: R , D – радіус та довжина стрижня, м; $q_n(t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , z , φ – циліндричні координати.

З використанням відомих вище методів інтегральних перетворень (перетворення Лапласа по змінній r [32, 34]) та з врахуванням співвідношення $\tilde{q}_n(t) = \text{const}$, система рівнянь (3.22) – (3.25) має розв’язок у вигляді:

$$\tilde{\theta}(r,t) = \tilde{q}_n \cdot R \cdot \left[\frac{2a_0^2 \cdot t}{R^2} - \frac{1}{4} \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R}\right)}{\mu_n^2 \cdot I_0(\mu_n)} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R}\right)^2 \cdot t} \right], \quad (3.28)$$

де μ_n – корні характеристичного рівняння $I_1(\mu) = 0$; I_0 , I_1 – функції Беселя відповідно нульового та першого порядку [32, 42].

З врахуванням (3.26), (3.27) та $q_n(t) = q_{n0} = \text{const}$ отримуємо:

$$T(r,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_{n0} \cdot R}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{2a_0^2 \cdot t}{R^2} - \frac{1}{4} \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R}\right)}{\mu_n^2 \cdot I_0(\mu_n)} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R}\right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}, \quad (3.29)$$

Ряд у виразу (3.29) сходиться досить швидко, що дозволяє обмежити кількість членів ряду для практичних розрахунків (звичайно у межах 5 або 6).

Для обчислення функції Беселя $I_0(\mu_n)$, $I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R}\right)$ з високою точністю (відносна похибка не перевищує $10^{-5}\%$) апроксимуються поліномами [185].

Математична модель нагріву напівсферичного елемента. Розглядаються суцільні напівсферичні елементи з радіусом R_w (рис. 3.3). Для практичних значень радіусу R_w ($R_w = (20...60) \cdot 10^{-3}$ м) виконується умова $R_w \gg \delta = 2 \cdot (a_0^2 \cdot \tau)^{1/2}$. Тому його можна розглядати як симетричний сферичний елемент, зовнішня поверхня якого нагрівається тепловим потоком $q_n(t)$. Розглядається тепловий потік, який рівномірно розподілений по зовнішній поверхні зразка ($\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$). У цьому випадку температурне поле $T(r, t)$ буде симетричним відносно центра сфери, тобто температурні поля верхньої та нижньої напівсфер будуть однаковими. Приймається, що тепловтрати через конвекцію та радіаційні тепловтрати можна вважати незначними.

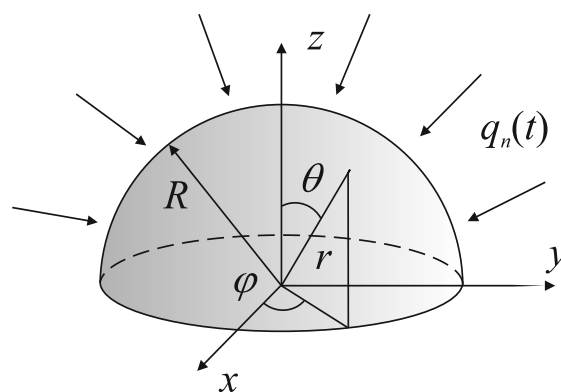


Рисунок 3.3 - Схема нагрівання напівсферичного елемента зовнішньою тепловою дією: R_w – радіус елемента, м; $q_n(t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , θ , φ – сферичні координати.

Рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у напівсферичному елементі мають вигляд [32, 42]:

$$\frac{\partial \bar{T}(r,t)}{\partial t} = a^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{T}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{T}(r,t)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_w, \quad t > 0 \quad (3.30)$$

$$\bar{T}|_{t=0} = f(r), \quad (3.31)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \right|_{r=R_w} = \frac{1}{\lambda} \cdot q_n(t), \quad (3.32)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (3.33)$$

де $\bar{T} = T^{\gamma+1}$, $f(r)$ – деякий початковий розподіл температури по товщині обтічника; $\bar{\lambda} = \frac{\lambda_0}{\nu+1}$ (з врахуванням (3.5)).

Для розв'язання задачі (3.30) – (3.33) використовуємо наступне кінцеве інтегральне перетворення Фур'є:

$$r \cdot \bar{T}(r,t) \rightarrow F_p(p,t) = \int_0^{R_w} r \cdot \bar{T}(r,t) \cdot \frac{\sin(p,r)}{p} dr, \quad (3.34)$$

де значення параметра p знаходяться з рівняння:

$$\sin(p \cdot R_w) - p \cdot R_w \cdot \cos(p,r) = 0. \quad (3.35)$$

Зворотний перехід від зображення $F_p(p,t)$ до його оригіналу $\bar{T}(r,t)$ здійснюється по формулі

$$F_p(p,t) \rightarrow \bar{T}(r,t) = \frac{3}{R_w^3} \cdot F_p(0,t) + \frac{2}{R_w} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_n}{\sin^2(p_n \cdot R_w)} \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{r} \cdot F_s(p,t). \quad (3.36)$$

Застосуємо перетворення (3.34) до рівняння (3.23) і врахуємо умову (3.33), тоді

$$\begin{aligned} \int_0^{R_w} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{T}(r,t)}{\partial r} \right) \cdot r \cdot \frac{\sin(p,r)}{p} dr = & \left(\frac{\partial \bar{T}(r,t)}{\partial r} \cdot \frac{\sin(p,r)}{p} \right) \Big|_{r=R_w} - \\ & - p^2 \cdot F_p(p,t). \end{aligned} \quad (3.37)$$

З умови (3.32) випливає

$$\int_0^{R_w} \left(\frac{\partial^2 \bar{T}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{T}(r,t)}{\partial r} \right) \cdot r \cdot \frac{\sin(p \cdot r)}{p} dr = \frac{q_n(t)}{\lambda} \cdot R_w \cdot \frac{\sin(p \cdot R_w)}{p} - p^2 \cdot F_p(p,t). \quad (3.38)$$

Якщо тепер помножити всі члени рівняння (3.31) на $r \cdot \frac{\sin(p \cdot r)}{p}$ та проінтегрувати по r в межах від 0 до R_w , то на підставі (3.38) отримаємо

$$\frac{dF_p(p,t)}{dt} + a_0^2 \cdot p^2 \cdot F_p(p,t) = \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot R_w \cdot \frac{\sin(p \cdot R_w)}{p} \cdot q_n(t). \quad (3.39)$$

Розв'язок рівняння (3.39) має вигляд

$$F_p(p,t) = e^{-a_0^2 \cdot p^2 \cdot t} \cdot \left[c(p) + \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot R_w \cdot \frac{\sin(p \cdot R_w)}{p} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot e^{a_0^2 \cdot p^2 \cdot \tau} d\tau \right]. \quad (3.40)$$

Для визначення $c(p)$ скористаємося початковою умовою (3.31):

$$c(p) = \int_0^{R_w} r \cdot f(r) \cdot \frac{\sin(p \cdot r)}{r} \cdot dr. \quad (3.41)$$

Тоді розв'язок (3.40) має вигляд

$$F_p(p,t) = e^{-a_0^2 \cdot p^2 \cdot t} \cdot \left[\int_0^{R_w} r \cdot f(r) \cdot \frac{\sin(p \cdot r)}{p} \cdot dr + \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot R_w \cdot \frac{\sin(p \cdot R_w)}{p} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot e^{a_0^2 \cdot p^2 \cdot \tau} \cdot d\tau \right]. \quad (3.42)$$

Для переходу до оригіналу заздалегідь знайдемо

$$F_p(0,t) = \int_0^{R_w} r^2 \cdot f(r) \cdot dr + \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot d\tau. \quad (3.43)$$

Підставимо значення $F_p(0,t)$ та $F_p(p,t)$ у формулу (3.36), тоді отримаємо розв'язок у вигляді

$$\begin{aligned} \bar{T}(r,t) = & \frac{3}{R_w^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot f(r) \cdot dr + \frac{3 \cdot a_0^2}{\lambda \cdot R_w} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_n}{\sin^2(p_n \cdot R_w)} \cdot \\ & \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{p_n} \cdot e^{-a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot t} \cdot \frac{2}{R_w} \cdot \int_0^{R_w} r \cdot f(r) \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{p_n} \cdot dr + \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_w p_n \cdot \sin(p_n \cdot R_w)}{p_n \cdot \sin^2(p_n \cdot R_w)}. \end{aligned}$$

$$\cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{r} \cdot e^{-a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot t} \cdot \frac{2}{R_w} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot e^{a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot \tau} \cdot d\tau. \quad (3.44)$$

Позначаючи $\mu_n = p_n \cdot R_w$ та використовуючи рівняння

$$\sin \mu = \mu \cdot \cos \mu, \quad (3.45)$$

розв'язками якого є нескінченний ряд чисел $\mu_1 = 7,7251$; $\mu_2 = 10,9037$; $\mu_3 = 14,0656$; $\mu_4 = 17,2203$ і т. д. [187], отримаємо рішення в остаточному вигляді

$$\begin{aligned} \bar{T}(r,t) = & \frac{3}{R_w^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot f(r) \cdot dr + \frac{3 \cdot a_0^2}{\lambda \cdot R_w} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot R_w}{\mu_n^2 \cdot \cos(\mu_n)} \cdot \\ & \cdot \frac{\mu_n \cdot \sin\left(\frac{\mu_n \cdot r}{R_w}\right)}{r} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R_w}\right)^2 \cdot t} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot e^{\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R_w}\right)^2 \cdot \tau} \cdot d\tau. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Для випадку (реалізованого на практиці), що розглядається нами, коли

$$T(r,0) = f(r) = T_0, \quad q_n(t) = q_{n0} = \text{const}, \quad (3.47)$$

одержуємо наступний розв'язок розглядуваної задачі:

$$\begin{aligned} T(r,t) = & \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{q_{n0} \cdot R_w \cdot (\nu+1)}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{3 \cdot a_0^2 \cdot t}{R_w^2} - \frac{3 \cdot R_w^2 - 5 \cdot r^2}{10 \cdot R_w^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2 \cdot \cos(\mu_n)} \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \cdot \frac{R_w \cdot \sin\left(\frac{\mu_n \cdot r}{R_w}\right)}{r \cdot \mu_n} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R_w}\right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Математична модель нагріву пластини подвійної товщини. Розглядаються пластини, які є вирізаними елементами з криволінійною поверхнею з подвійною кривизною, де головні радіуси кривизни поверхні елемента позначені як (r_1 , r_2 – головні радіуси кривизни поверхні елемента при $z = 0$) та товщину H (рис. 3.4).

Для практично використовуваних значень товщини H ($H = (6...12) \cdot 10^{-3}$ м) виконується умова $H \gg \delta = 2 \cdot (a_0^2 \cdot \tau)^{1/2}$, тобто глибина проникнення теплової

хвилі у пластину значно менша за її товщину, що дозволяє розглядати її як напівобмежене криволінійне середовище ($\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$). При цьому тепловтрати через конвекцію та радіаційний потік можна не враховувати. Враховуючи ці припущення, рівняння математичної моделі розповсюдження тепла в пластині мають вигляд [32, 34]:

$$C_V(T) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2}\right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(T) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2}\right) \frac{\partial T}{\partial z} \right],$$

$$t > 0, \quad 0 < z < +\infty, \quad (3.49)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.50)$$

$$-\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = q_n(t), \quad (3.51)$$

$$T \rightarrow T_0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow +\infty. \quad (3.52)$$

З використанням залежностей $C_V(T)$ та $\lambda(T)$ (див. (3.5)) отримуємо

$$\left(1 + \frac{z}{r_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2}\right) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(T) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2}\right) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right],$$

$$t > 0, \quad 0 < z < +\infty, \quad (3.53)$$

$$\theta|_{t=0} = 0, \quad (3.54)$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = \bar{q}_n(t), \quad (3.55)$$

$$\theta \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow +\infty. \quad (3.56)$$

де $\theta = T^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}, \quad \bar{q}_n(t) = \frac{q_{n0} \cdot (\nu+1)}{\lambda_0}, \quad q_{n0} = \text{const}. \quad (3.57)$

Використовуємо для розв'язку (3.53) – (3.56) метод інтегральних перетворювань (перетворювання Лапласа по змінній t) [42, 210]:

$$\bar{\theta}(z, s) = \int_0^\infty \theta(z, t) \cdot e^{-s \cdot t} dt. \quad (3.58)$$

Отримуємо диференціальне рівняння у зображеннях

$$\frac{d}{dz} \left[\left(1 + \frac{z}{r_1} \right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2} \right) \cdot \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right] - \frac{s}{a_0^2} \cdot \left(1 + \frac{z}{r_1} \right) \cdot \left(1 + \frac{z}{r_2} \right) \cdot \bar{\theta} = 0, \quad (3.59)$$

розв'язок якого для довільних радіусів r_1 та r_2 не вдається представити у елементарних або спеціальних функціях.

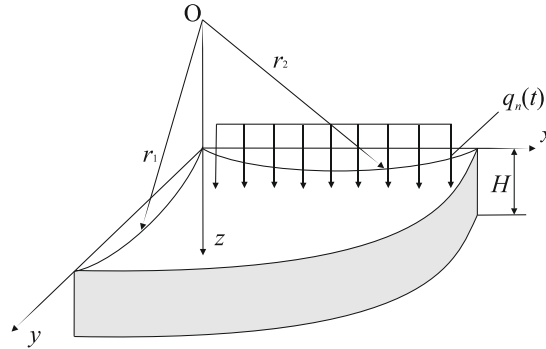


Рисунок 3.4 - Схема нагрівання пластини подвійної кривизни зовнішньою тепловою дією: r_1 , r_2 – радіуси кривизни поверхні пластини, м; H – товщина пластини, м; $q_n(r, t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м².

У ситуаціях, коли умови теплообміну на поверхні пластини різко змінюються при $z = 0$ на початковому етапі можуть виникнути значні температурні градієнти, що призводять до виникнення значних термічних напруг. Це особливо небезпечно для тонких пластин, які мають високу крихкість. Ці градієнти звичайно існують лише протягом короткого часу, коли збурення початкового розподілу температури у пластині поширюються на глибину z , яка є значно меншою за абсолютні значення радіусів кривизни r_1 та r_2 . Якщо після диференціювання по z у рівнянні (3.53) знехтувати абсолютними значеннями $\frac{z}{r_1}$ та $\frac{z}{r_2}$ порівняно з одиницею, рівняння набуде наступного вигляду

$$\frac{d^2 \bar{\theta}}{dz^2} + 2\chi \cdot \frac{d\bar{\theta}}{dz} - \frac{s}{a_0^2} \cdot \bar{\theta} = 0, \quad (3.60)$$

де $\chi = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ – середня кривизна поверхні елемента при $z = 0$;

$$-\frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial z^2} \Big|_{z=0} = \frac{\bar{q}_n}{s}, \quad (3.61)$$

$$\bar{\theta} \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z} \right) \rightarrow 0 \text{ при } z \rightarrow +\infty. \quad (3.62)$$

Загальний розв'язок крайової задачі (3.60) – (3.62) має вигляд

$$\bar{\theta}(z,s) = \frac{\bar{q}_n \cdot a_0}{s} \cdot \frac{e^{-\frac{z}{a_0} \cdot \left(a_0 \cdot \chi + (a_0^2 \cdot \chi^2 + s)^{1/2} \right)}}{a_0 \cdot \chi + (a_0^2 \cdot \chi^2 + s)^{1/2}}. \quad (3.63)$$

Позначимо $\tilde{\beta} = a_0 \cdot \chi$. Тоді для розглядуваних сумішей отримаємо, що $\tilde{\beta} = 10^{-2}$, тобто $\tilde{\beta} \ll 1$.

Враховуючи це, отримуємо

$$\bar{\theta}(z,s) = \frac{\bar{q}_n}{a_0^{-1}} \cdot \frac{e^{-\frac{z}{a_0} \cdot \left(\tilde{\beta} + s^{1/2} \right)}}{s \cdot \left(\tilde{\beta} + s^{1/2} \right)}. \quad (3.64)$$

Тепер по таблиці зображень [42] знаходимо:

$$\begin{aligned} \theta(z,t) = & \frac{\bar{q}_n}{\chi} \cdot \left\{ e^{-\chi \cdot z} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2a_0 \cdot t^{1/2}} \right) \right] - \right. \\ & \left. - e^{a_0^2 \cdot \chi \cdot t} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(a_0 \cdot \chi \cdot t + \frac{z}{2a_0 \cdot t^{1/2}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

З врахуванням (3.57) отримуємо

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_{n0}}{\lambda_0 \cdot \chi} \cdot \left[e^{-\chi \cdot z} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2a_0 \cdot t^{1/2}} \right) \right] - \right. \right.$$

$$-e^{a_0^2 \cdot \chi^2 \cdot t} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(a_0 \cdot \chi \cdot t^{1/2} + \frac{z}{2a_0 \cdot t^{1/2}} \right) \right] \Bigg\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.66)$$

Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів, перевищення яких призводить до передчасного займання та вибухонебезпечного розвитку горіння зарядів сумішей та пожежонебезпечного руйнування виробів. Отримані рівняння (3.17), (3.29), (3.48) та (3.66) використовуючи фізико-технічні характеристики сумішей та стандартне програмне забезпечення [34, 144], в діалоговому режимі та режимі реального часу за допомогою комп'ютерної техніки дозволяють виконувати розрахунки розподілів температур у поверхневих шарах для широкого класу зарядів багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей різної геометричної форми та розмірів (плоскі пластини, циліндричні стрижні, напівсферичні елементи, пластини подвійної кривизни) в залежності від основних параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку q_n та часу його дії t), яким можуть бути піддані піротехнічні вироби під час їх зберігання та транспортування (наприклад, у випадку пожежі в складських приміщеннях або під час транспортування).

За результатами проведених досліджень (рис. 3.5 – 3.8) встановлено, що зростання теплового потоку q_n від $1,9 \cdot 10^5$ Вт/м² до $3,6 \cdot 10^6$ Вт/м² призводить до зростання температури поверхні заряду T_n (максимальної температури при поверхневому нагріванні сумішей) у 5...6 разів при часі термічного впливу $t = 40 \dots 50$ с, а при $t \geq 60 \dots 70$ с спостерігається різке зростання T_n (більше, ніж у 10...20 разів).

Як пожежонебезпечні термодії на поверхню піротехнічних виробів на основі досліджуваних нітратно-металізованих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування приймаються дії, що мають критичні значення параметрів (значення зовнішніх теплових потоків від одиничних джерел тепла

(q_{nj}^* , $j = 1, 2, \dots$) та часів їх теплового впливу (t_j^* , $j = 1, 2, \dots$), при яких температури поверхонь зарядів сумішей задовільняють наступним умовам:

$$T_n > T_z^i, \quad i=1, 2, \dots, \quad (3.67)$$

де T_n – температура поверхні заряду суміші; T_z^i – температура, при якій починається саморозігрів заряду i -ї суміші в результаті процесу екзотермічного окиснення металевого пального у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок розглядуваних речовин (так звана температура займання T_z частинок металів у активних газоподібних продуктах), яка залежить від технологічних параметрів сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності) та зовнішніх умов (температури, тиску навколишнього середовища).

Невиконання умов (3.67) призводить до швидкого займання заряду суміші (в межах $10^{-3} \dots 10^{-2}$ с) з подальшим прискоренням процесу його горіння в умовах зростаючих температур нагріву та зовнішніх тисків. Це, в свою чергу, призводить до передчасного спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування виробів, а також викиду високотемпературних (до 3000...4000 К [34, 145, 210]) конденсованих продуктів згоряння (високотемпературного конденсату), а також нагрітих частин зарядів, що не згоріли, які здатні спалахувати та руйнувати навколишні об'єкти.

Аналіз існуючих досліджень поведінки компонентів розглядуваних сумішей в умовах підвищених температур нагріву дозволяє встановити наступні особливості високотемпературного окиснення та займання частинок Mg та Al в активних окиснювальних середовищах (O_2 , $O_2 + N_2$, CO, CO_2 тощо), які є основними газоподібними продуктами розкладу $NaNO_3$ та добавок, що розглядаються, при температурах, характерних для к-фази сумішей в умовах горіння (1100...1300 К) [34, 144]. Добавки неорганічних речовин (фториди металів) при вказаних температурах не розкладаються та є практично інертними. Процес їхнього розкладу та участь у хімічних реакціях

починаються вже в зоні полум'я та надають суттєвий вплив на температуру продуктів згоряння сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату. Крім цього, встановлено, що основним активним газоподібним продуктом розкладання сумішей є O_2 (відносна масова концентрація $C_{O_2} = 0,4 \dots 0,5$), тоді як інші активні газоподібні продукти розкладання сумішей складають лише соті частки C_{O_2} і не впливають суттєво на T_z^i . Існуючі дані є обмеженими і не дають змоги комплексно оцінити вплив на T_z^i таких важливих параметрів, як середній розмір частинок металевого пального (d_m , мкм), відносний масовий вміст кисню у газоподібних продуктах розкладання сумішей (C_{O_2}) та тиск навколишнього середовища (P , Па), що характеризують їх здатність до прискорення процесу займання та розвитку горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків.

За результатами проведених досліджень встановлено, що для використовуваних на практиці діапазонів зміни розглядуваних параметрів (d_m , C_{O_2} , P) процеси займання частинок металів протікають стабільно та не мають вибухового характеру [178, 179, 180]. Крім цього, зміна вказаних керованих параметрів суттєво впливає на характер поведінки температури займання частинок металів: збільшення d_m і C_{O_2} призводить до зменшення T_z відповідно у 1,2...1,3 раза та у 1,1...1,2 раза (для частинок Mg); у 1,15...1,2 раза та у 1,2...1,25 раза (для частинок Al), а збільшення P – до зростання T_z у 1,25...1,35 раза (для частинок Mg) та у 1,2...1,25 раза (для частинок Al) (рис. 3.9 – 3.11).

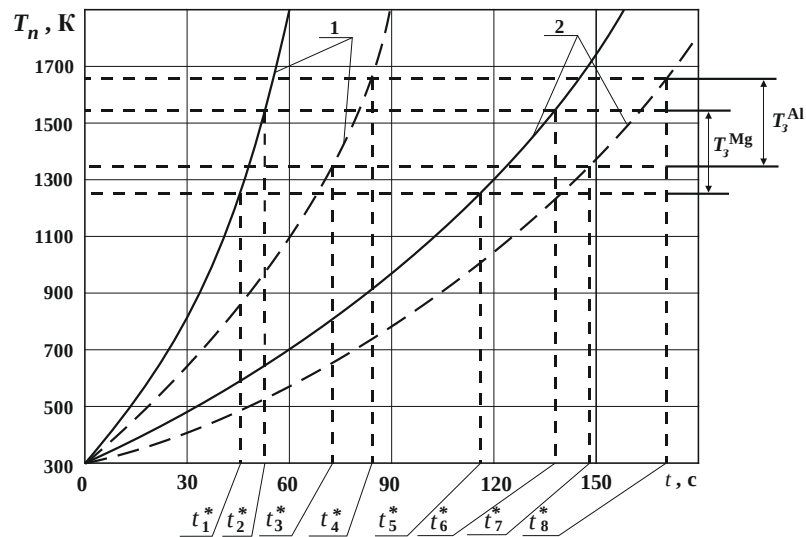


Рисунок 3.5 - Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді плоскої пластини від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5$ Вт/м²; ——— – суміш на основі Mg + NaNO₃; — — — — – Al + NaNO₃.

Отримані експериментальні дані дозволили встановити діапазони змін температури займання частинок металів у газоподібних продуктах термічного розкладання сумішей: $T_3 = 1250 \dots 1530$ К – для частинок магнію ($54 \leq d_m \leq 305$ мкм; $0,4 \leq C_{O_2} \leq 0,6$; $10^5 \leq P \leq 10^7$ Па); $T_3 = 1370 \dots 1680$ К – для частинок алюмінію ($54 \leq d_m \leq 310$ мкм; $0,4 \leq C_{O_2} \leq 0,6$; $10^5 \leq P \leq 10^7$ Па).

Порівнюючи отримані вище діапазони температури T_n з вказаними діапазонами зміни температур T_3^i можна встановити, що дійсно, тільки при певних значеннях розглядуваних параметрів зовнішніх термодій (q_{nj}^* ($j = 1, 2, \dots$) та t_j^* ($j = 1, 2, \dots$)) значення температури T_n починають перевищувати T_3^i (рис. 3.9 – 3.12). Зокрема, з результатів, представлених на рис. 3.5 – 3.8 випливає, що пожежонебезпечні термодії на поверхню зарядів сумішей визначаються природою сумішей та геометричною формою їх зарядів. (табл. 3.1).

Зіставлення отриманих розрахункових значень параметрів q_{nj}^* та t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) з отриманими експериментальними даними (рис. 3.12 – 3.15) показує, що відмінності між ними не перевищують 6...8 %.

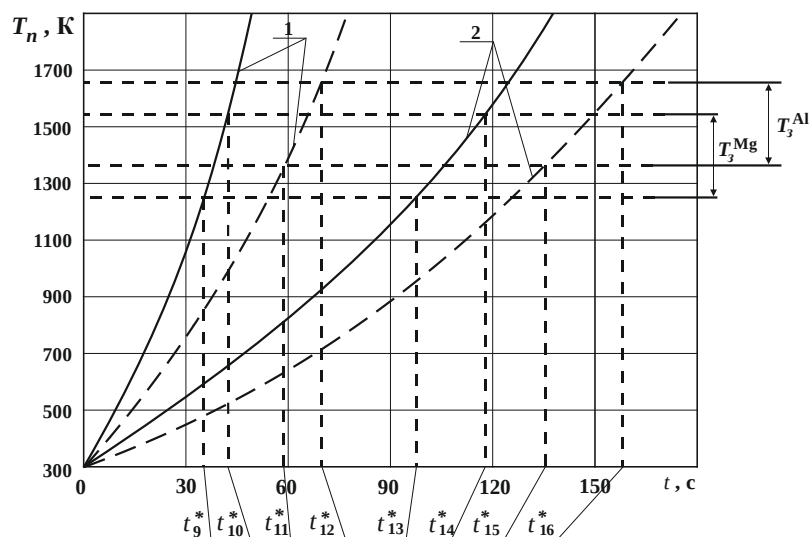


Рисунок 3.6 - Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді циліндричного стержня від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5$ Вт/м²; ——— – суміш на основі Mg + NaNO₃; - - - - - Al + NaNO₃.

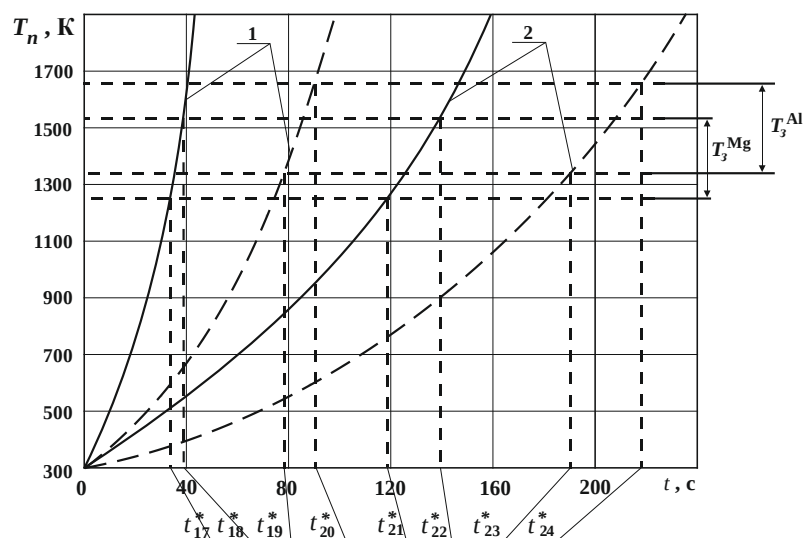


Рисунок 3.7 - Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді півсферичного елемента від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5$ Вт/м²; ——— – суміш на основі Mg + NaNO₃; - - - - - Al + NaNO₃.

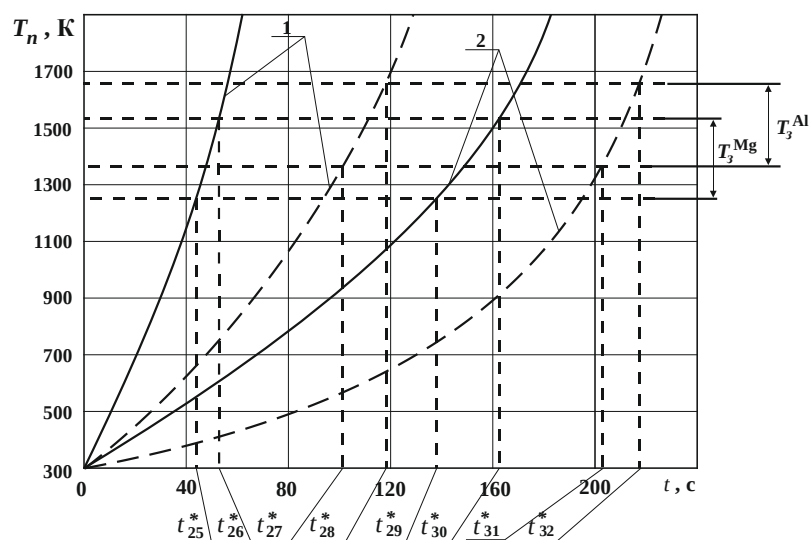
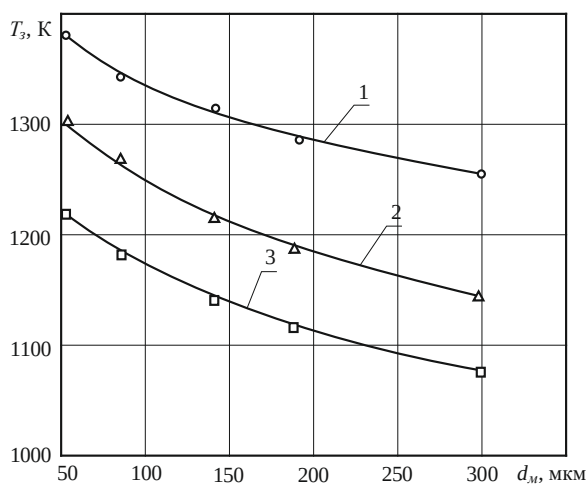
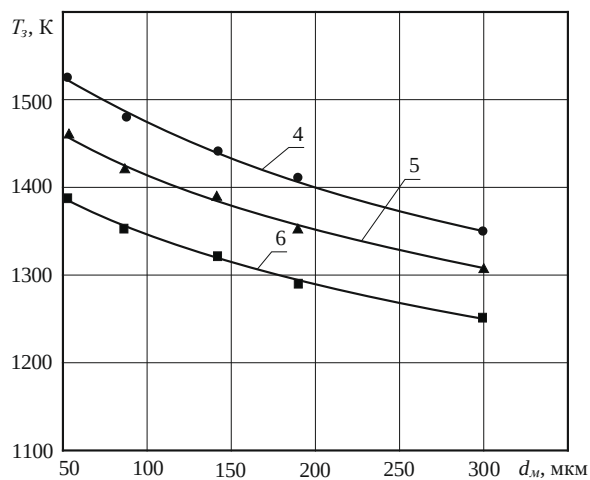


Рисунок 3.8 - Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді пластини подвійної кривизни від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5$ Вт/м²; ——— – суміш на основі Mg + NaNO₃; — — — — – Al + NaNO₃.

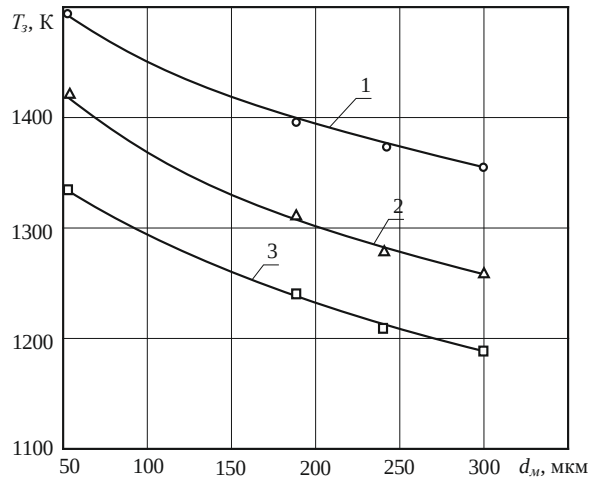


а)

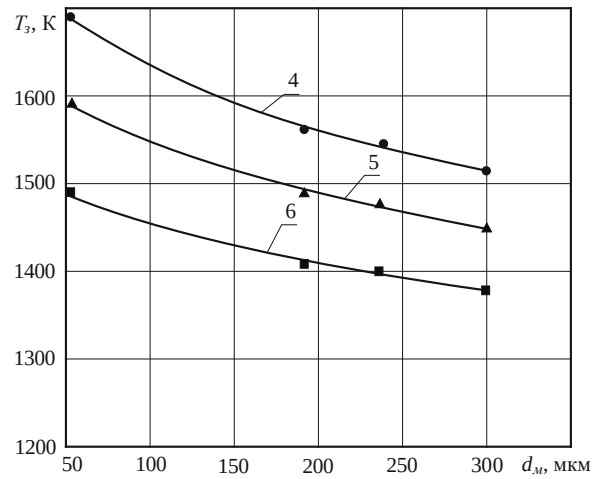


б)

Рисунок 3.9 - Вплив відносної масової концентрації кисню (а) та зовнішнього тиску (б) на залежність температури займання частинки магнію у газоподібних продуктах розкладання сумішей від її середнього розміру: а) – вплив C_{O_2} ($P = 10^5$ Па); 1 – $C_{O_2} = 0,4$; 2 – $C_{O_2} = 0,5$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; б) – вплив P ($C_{O_2} = 0,4$); 4 – $P = 10^7$ Па; 5 – $P = 10^6$ Па; 6 – $P = 10^5$ Па; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

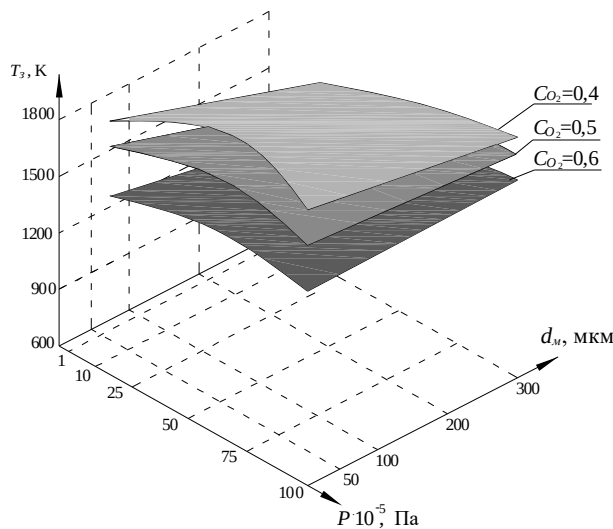


а)

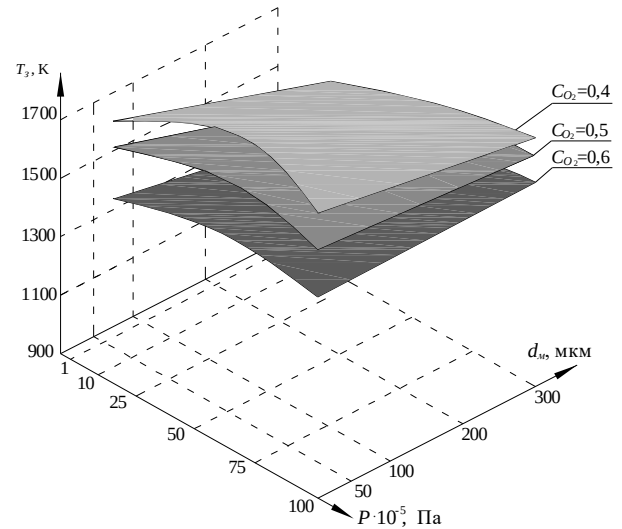


б)

Рисунок 3.10 - Вплив відносної масової концентрації кисню (а) та зовнішнього тиску (б) на залежність температури займання частинки алюмінію у газоподібних продуктах розкладання сумішей від її середнього розміру: а) – вплив C_{O_2} ($P = 10^5$ Па); 1 – $C_{O_2} = 0,4$; 2 – $C_{O_2} = 0,5$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; б) – вплив P ($C_{O_2} = 0,4$); 4 – $P = 10^7$ Па; 5 – $P = 10^6$ Па; 6 – $P = 10^5$ Па; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

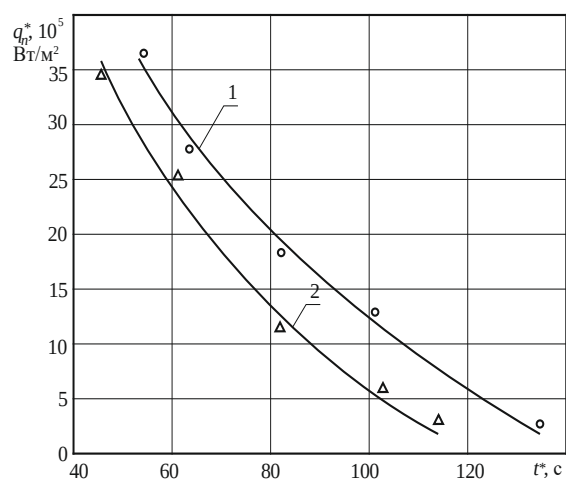


а)

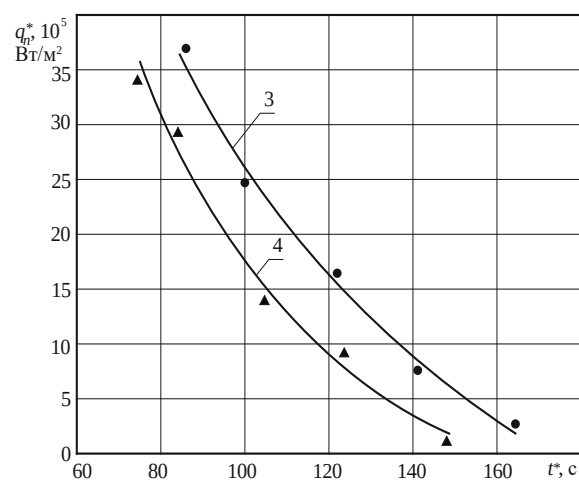


б)

Рисунок 3.11 - Зображення залежностей температури займання частинок магнію (а) та алюмінію (б) у газоподібних продуктах розкладання сумішей від C_{O_2} , d_m та P .



а)



б)

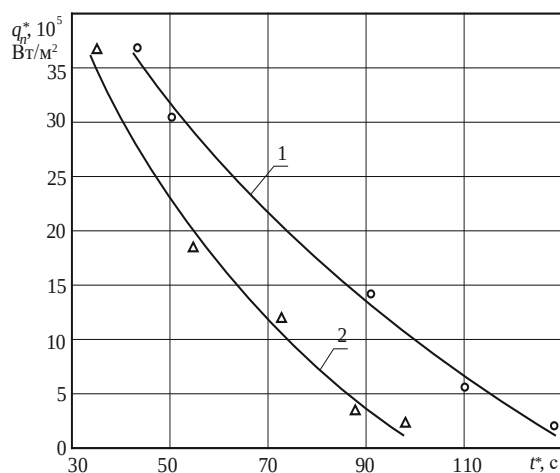
Рисунок 3.12 - Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ (б) у вигляді плоскої пластини ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5 \text{ Па}$): 1 – $d_m = 54 \text{ мкм}$ (Mg); 2 – $d_m = 305 \text{ мкм}$ (Mg); 3 – $d_m = 56 \text{ мкм}$ (Al); 4 – $d_m = 310 \text{ мкм}$ (Al); ———— — розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ — експериментальні дані.

Таблиця 3.1

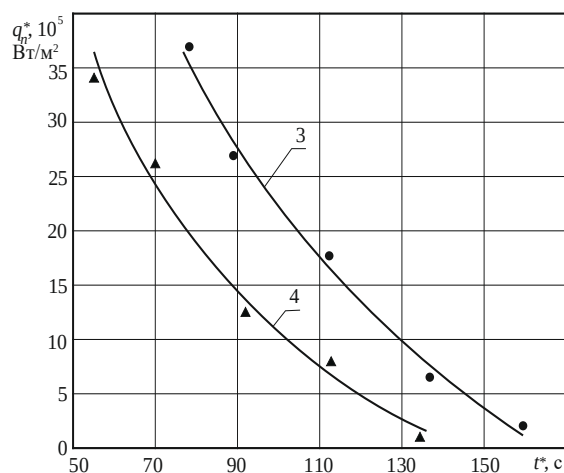
Діапазони зміни критичних значень зовнішніх теплових потоків q_{nj}^* ($j = 1, 2, \dots$)

та часів їх дії t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на заряди сумішей різної геометричної форми

Параметр Суміш	q_{nj}^* , Вт/м ²	t_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді плоскої пластини)	3,6·10 ⁶	$t_1^* > 47$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_2^* > 53$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_5^* > 113$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_6^* > 135$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді циліндричного стержня)	3,6·10 ⁶	$t_9^* > 32$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{10}^* > 43$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{13}^* > 96$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{14}^* > 119$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді півсферичного елемента)	3,6·10 ⁶	$t_{17}^* > 35$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{18}^* > 39$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{21}^* > 117$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{22}^* > 141$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді пластини подвійної кривизни)	3,6·10 ⁶	$t_{25}^* > 49$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{26}^* > 61$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{29}^* > 137$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{30}^* > 163$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді плоскої пластини)	3,6·10 ⁶	$t_3^* > 72$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_4^* > 84$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	1,9·10 ⁵	$t_7^* > 143$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_8^* > 162$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді циліндричного стержня)	3,6·10 ⁶	$t_{11}^* > 59$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{12}^* > 74$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{15}^* > 135$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{16}^* > 158$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді півсферичного елемента)	3,6·10 ⁶	$t_{19}^* > 78$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{20}^* > 92$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{23}^* > 183$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{24}^* > 215$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді пластини подвійної кривизни)	3,6·10 ⁶	$t_{27}^* > 102$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{28}^* > 118$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{31}^* > 205$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{32}^* > 217$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К

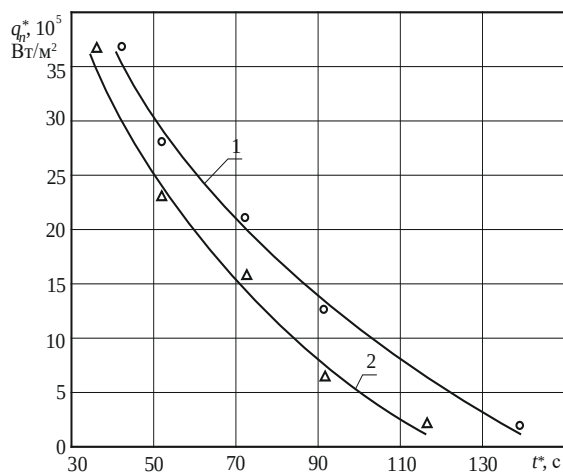


а)

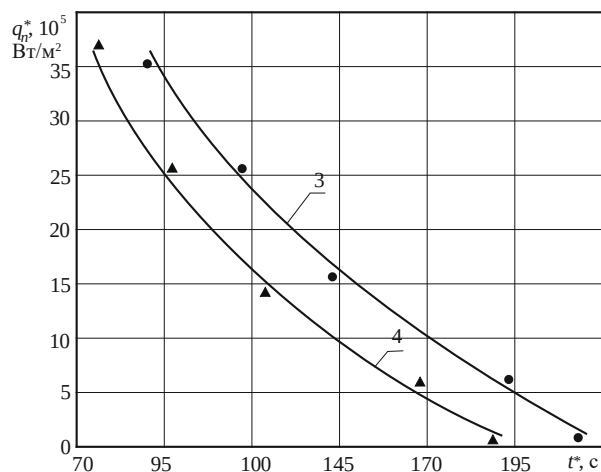


б)

Рисунок 3.13 - Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді циліндричного стержня ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па):
 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al);
 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.



а)



б)

Рисунок 3.14 - Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді півсферичного елемента ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па):
 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al);
 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

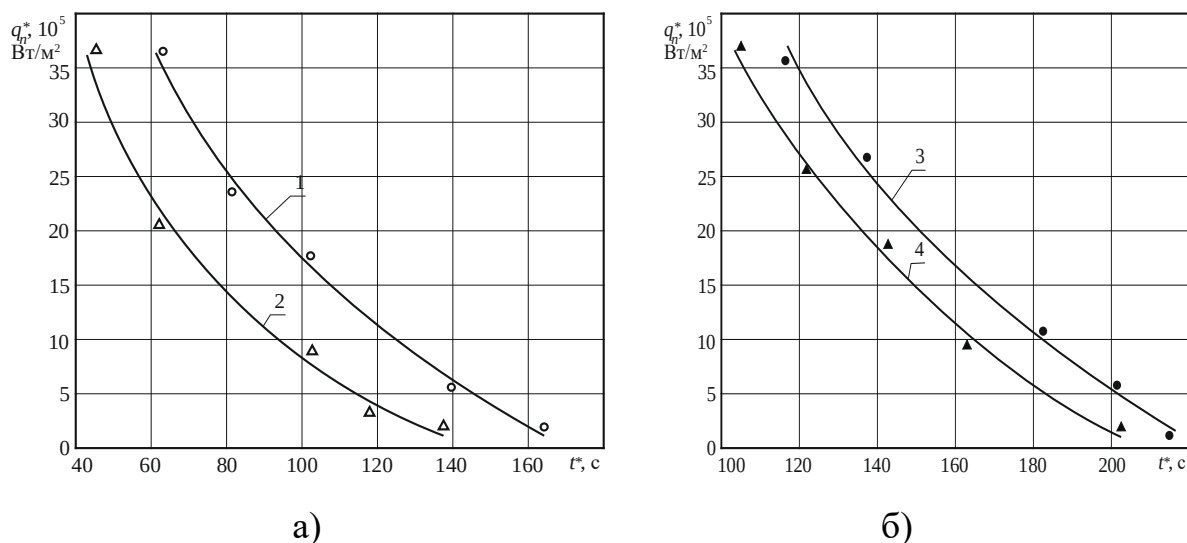


Рисунок 3.15 - Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді пластини подвійної кривизни ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5 \text{ Па}$): 1 – $d_m = 54 \text{ мкм}$ (Mg); 2 – $d_m = 305 \text{ мкм}$ (Mg); 3 – $d_m = 56 \text{ мкм}$ (Al); 4 – $d_m = 310 \text{ мкм}$ (Al); ———— – розрахункова крива; ○, ●, △, ▲ – експериментальні дані.

3.2. Математичне моделювання процесу нагрівання металевих оболонок зразків сумішей при термоударних впливах в умовах пострілу та польоту виробів

Зовнішні термодії на металеві корпуси піротехнічних виробів, що призводять до їх можливих пожежонебезпечних руйнувань. Як зазначалося в роботах [35, 65, 85, 97, 144, 188], розглядувані вироби з нітратно-металевими спалахувачами при їх застосуванні (наприклад, в умовах пострілу або польоту, при запуску з нерухомих наземних установок або з літальних апаратів) можуть піддаватися інтенсивному нагріву поверхні виробів надзвуковим повітряним потоком.

При перевищенні критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів (швидкості обдуву потоком повітря, часу його дії) відбувається істотний нагрів найбільш реакційноздатних до підвищених температур зарядів

спалахувачів, що призводить до їх передчасних локальних спалахувань під герметичними корпусами виробів та подальшого розвитку процесу горіння в умовах зростаючих підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, що призводить, у кінцевому підсумку, до пожежонебезпечних руйнувань виробів.

Математичне моделювання термовпливів надзвукового потоку повітря на циліндричну металеву оболонку. Одним із важливих критеріїв для оцінки аеродинамічного нагріву та прогнозування зон інтенсивного термовпливу на поверхню оболонки, можна розглядати розподіл температури на його поверхні при нульових кутах атаки й ковзання, тобто при поздовжньому обтіканні потоком повітря із заданими швидкостями й висотами польоту, режимами обтікання тощо [35, 97, 144]. При нульових кутах атаки й ковзання, які можна реалізувати на практиці відповідними програмами польоту виробів, їхнє нагрівання піддається розрахунку як для ламінарного, так і для турбулентного режимів обтікання виробу газовими потоками.

Крім цього, для досліджуваних розмірів оболонки при надзвуковому обдуві зі швидкостями V ($V > 7 \cdot 10^2 \dots 10^3$ м/с) реалізується по всій її довжині, в основному, турбулентний режим обтікання, тому що значення критерію Рейнольдса в цьому випадку $Re > 10^5$ (критерій Рейнольдса $Re = \frac{2 \cdot V \cdot R_z}{\nu}$, де R_z – зовнішній радіус оболонки; ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості потоку повітря [34, 42]). Ламінарний режим реалізується тільки у окремих випадках (при невеликих радіусах оболонки й помірних швидкостях обдуву), коли $Re < 10^5$.

На сьогоднішній день не існує завершеної теорії турбулентного теплообміну, тому замість розв'язання класичної контактної задачі аеродинамічного нагрівання розглядуваної оболонки використовується напівемпіричний підхід. Похибка цього підходу, як показують показують його практичні застосування, знаходиться в 10...12 % [34, 144].

Згідно з цим підходом, на першому етапі вирішується зовнішня газодинамічна задача обтікання на базі експериментальних даних продувки тіл

різної геометричної форми (плоскі й вісесиметричні тіла) в аеродинамічних трубах [35, 42] та знаходиться тепловий потік q_n з приграничного шару, що залежить від швидкості польоту виробу, режиму обтікання (ламінальний, турбулентний) і змінюється уздовж обтічної поверхні.

На другому етапі розв'язується внутрішня задача нагріву оболонки товщини $H = R_3 - R_6$ при заданому зовнішньому тепловому потоці q_n (рис. 3.16).

Визначення теплового потоку з приграничного шару на поверхню оболонки. Для визначення на поверхні оболонки вказаних небезпечних зон знайдено розподіл теплового потоку з приграничного шару вздовж її поверхні залежно від режиму обтікання. Для цього будемо ґрунтуватися на відомих газодинамічних законах [34, 42].

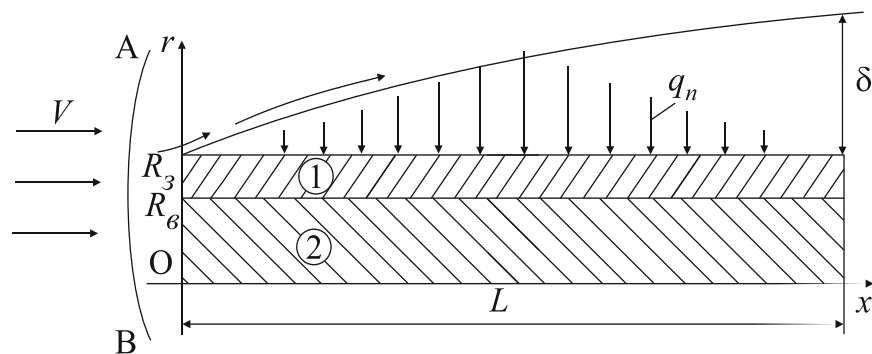


Рисунок 3.16 - Схема термоударного поверхневого нагрівання циліндричної металевої оболонки надзвуковим потоком повітря: 1 – оболонка; R_6, R_3 – внутрішній та зовнішній радіуси оболонки відповідно; 2 – заряд суміші; АВ – фронт ударної хвилі; V – швидкість набігаючого потоку; δ – товщина динамічного приграничного шару; q_n – тепловий потік, що поступає з приграничного шару на поверхню оболонки; L – довжина оболонки ($L \gg R_3 - R_6$ – товщина оболонки).

Газодинамічна задача розглядається як квазістаціонарна, що є обґрунтованим для більшості практичних випадків, окрім імпульсних режимів [34]. Пояснюється це тим, що об'ємна теплоємність газового потоку (C_{V2}) є значно меншою порівняно з об'ємною теплоємністю матеріалу оболонки (C_{V0}),

тобто виконується умова $C_{V2} / C_{V0} \ll 1$ [42]. Припускаючи, що газовий потік є нестисливим (справедливо для $V < 2 \cdot 10^3 \dots 3 \cdot 10^3$ м/с), для теплового потоку $q_n = \text{const}$ з приграничного шару (нульові кути атаки й ковзання) маємо такий вираз [34, 42]:

$$q_n = \frac{f(Pr)}{\left(\frac{\rho_\delta \cdot V_\delta \cdot x}{\mu_\delta}\right)^{1/5}} \cdot \rho_\delta \cdot V_\delta \cdot C_P \cdot (T_r - T_n), \quad (3.68)$$

де $f(Pr)$ – задана функція числа Прандтля Pr , що залежить від геометричної форми тіла й режиму обтікання ($Pr = C_P \cdot \mu / \lambda_\delta$; ρ , V , μ , C_P , λ_δ – відповідно густина, швидкість уздовж координати x , коефіцієнт динамічної в'язкості, теплоємність і коефіцієнт теплопровідності газового потоку; T_n – температура поверхні оболонки; індекс “ δ ” – умови на зовнішній межі прикордонного шару; T_r – температура відновлення у приграничному шарі, яка являє собою температуру повітря в безпосередній близькості до поверхні оболонки і може бути обчислена за допомогою наступної емпіричної формули [34, 42]:

$$T_r = T_\delta (1 + 0,2 \cdot \bar{r} \cdot M^2), \quad (3.69)$$

де $\bar{r}$ – коефіцієнт відновлення, що характеризує частку кінетичної енергії зовнішнього потоку повітря, яка переходить у тепломісткість при повному гальмуванні потоку (для ламінарного режиму обтікання звичайно приймають $\bar{r} = 0,85$, а для турбулентного режиму – $\bar{r} = 0,88 \dots 0,90$); M – число Маха ($M = \frac{V}{V_*}$, де V_* – швидкість розповсюдження звуку в повітрі). Далі приймається, що для областей, розташованих поблизу критичної точки, зберігається справедливність рівності $V = \bar{\beta} \cdot x$, де $\bar{\beta}$ – функція тільки числа V незбуреного потоку перед ударною хвилею (для ламінарного режиму зазначене співвідношення отримане шляхом вимірювання тиску й розрахунку швидкостей). Підстановка рівності $V = \bar{\beta} \cdot x$ у (3.68) дає

$$q_n = f(Pr) \cdot \bar{\beta}^{4/5} \cdot \mu_\delta \cdot x^{3/5} \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.70)$$

Підставляючи в рівняння (3.70) відомі газодинамічні співвідношення [34, 42], отримуємо такий вираз для теплового потоку у випадку турбулентного режиму обтікання:

$$q_n(x, V) = \frac{0,001}{Pr^{0,6}} \cdot \left(\frac{\beta \cdot L}{V}\right)^{\frac{4}{5}} \cdot \left(\frac{\nu}{V \cdot L}\right)^{\frac{1}{5}} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho}\right)^{\frac{4}{5}} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu}\right)^{\frac{1}{5}} \cdot \rho \cdot V \cdot C_P \cdot (T_r - T_n) \cdot \left(\frac{x}{L}\right)^{\frac{3}{5}}, \quad (3.71)$$

де $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газового потоку.

Аналогічно для ламінарного режиму обтікання оболонки (для нульових кутів атаки та ковзання) тепловий потік можна представити у вигляді

$$q_n(x, V) = \frac{0,05}{Pr^{0,4}} \cdot \left(\frac{\beta \cdot L}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\nu}{V \cdot L}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \rho \cdot V \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.72)$$

Для подальшої деталізації формул (3.71) та (3.72) скористаємось відомими газодинамічними співвідношеннями [34, 42]:

$$\bar{\beta} = \frac{V}{2 \cdot L} \cdot \left(\frac{8 \cdot (\gamma - 1) \cdot M^2 + 2}{(\gamma + 1) \cdot M^2}\right) \cdot \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot \frac{(\gamma - 1) \cdot M^2 + 2}{2 \cdot \gamma \cdot M^2 - (\gamma - 1)}\right]^{\frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{2}}, \quad (3.73)$$

де $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ (повітря).

Співвідношення $\frac{\rho_\delta}{\rho}$ й $\frac{\mu_\delta}{\mu}$ визначаються розрахунком тиску за методом Ньютона й адіабатичного розширення від критичної точки уздовж поверхні оболонки (у напрямку x) [34, 42]:

$$\frac{\rho_\delta}{\rho} = 6,35 \cdot \left(1 - \frac{1}{7 \cdot M^2}\right)^{-2,5} \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2}\right)^{-1} \cdot \bar{P}^{-5/2}, \quad (3.74)$$

$$\frac{\mu_\delta}{\mu} = 0,447 \cdot M \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2}\right)^{-1/2} \cdot \frac{1 + S/T}{1 + S/T_T} \cdot \bar{P}^{-3/14}, \quad (3.75)$$

де S – стала Сатерленда ($S = 110,4$ К); $\bar{P}$ – відношення тиску на зовнішній межі приграничного шару P_δ до тиску гальмування P_T ; T_T – температура гальмування. На базі порівняння експериментальних даних отримана досить точна (відносна похибка 3...5 %) формула для визначення розподілу тиску в напрямку x (для $M > 2,3$ та $x/L < 1,2 \dots 1,5$):

$$\bar{P} = 1 - (1,525 - 1,85 \cdot \bar{k}_0) \cdot (x/L)^2 + (0,487 - 1,325 \cdot \bar{k}_0) \cdot (x/L)^4, \quad (3.76)$$

де $\bar{k}_0$ – ущільнення повітря за прямим стрибком:

$$\bar{k}_0 = \frac{\gamma-1}{\gamma+1} + \frac{2}{(\gamma+1) \cdot M^2}. \quad (3.77)$$

Тиск у точці гальмування визначається за формулою [34, 42]:

$$P_T = P \cdot M^2 \cdot \frac{\gamma-1}{2} \cdot \left[\frac{(\gamma-1) \cdot M^2}{4 \cdot \gamma \cdot M^2 - 2 \cdot (\gamma-1)} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}}. \quad (3.78)$$

Температура гальмування має вигляд [34, 42]:

$$T_T = T \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2 \right). \quad (3.79)$$

При розрахунках число Pr_δ для повітря можна вважати постійним і рівним 0,71, оскільки воно мало залежить від температури. Питому теплоємність повітря C_p для випадку течії ідеального газу також можна вважати постійною величиною, що дорівнює $C_p = 10^3$ Дж/кг·К.

Згідно з отриманими формулами (3.71) – (3.79) з використанням стандартного програмного забезпечення [35, 144] на персональних комп'ютерах були проведені розрахунки розподілів теплового потоку з приграничного шару уздовж поверхні оболонки в залежності від різних умов експлуатації піротехнічних виробів (рис. 3.17 – 3.20). З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.17 – 3.20, випливає, що місця розташування максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{max}$ на поверхні оболонки істотно залежать від режиму обтікання: для ламінарного режиму обтікання значення $(q_n)_{max}$ знаходяться поблизу передньої критичної точки ($x = 0$, $V = 0$) оболонки; для турбулентного режиму обтікання значення $(q_n)_{max}$ вже зміщуються від $x = 0$ до x_{max} . При цьому зі збільшенням швидкості обдуву потоком повітря від $M = 2$ до $M = 6$ значення $(q_n)_{max}$ зростають від $0,5 \cdot 10^7$ Вт/м² до $9,3 \cdot 10^7$ Вт/м² (турбулентний режим обтікання) і від $0,3 \cdot 10^7$ Вт/м² до $4,5 \cdot 10^7$ Вт/м² (ламінарний режим обтікання). Щодо значень x_{max} , то для ламінарного режиму обтікання $x_{max} \cong 0$ незалежно від M . При турбулентному режимі обтікання (для досліджуваного діапазону зміни $M = 2 \dots 6$) x_{max} знаходиться у межах $(0,53 \dots 0,65) \cdot L$ (наприклад, для $L = 0,1$ м значення $x_{max} = 0,053 \dots 0,065$ м), тобто суттєво не змінюється, що повністю відповідає експериментальним даним (рис. 3.19). При цьому отримана якісна відмінність у залежностях

$x_{max}(M)$ для турбулентного та ламінарного режимів обтікання пояснюється відмінностями у структурі наведених вище формул (3.71) та (3.72). Так із формули (3.71) випливає, що тепловий потік q_n при турбулентному режимі обтікання зростає із збільшенням відстані від передньої критичної точки (містить член порядку $x^{\frac{3}{5}}$). Однак у надзвуковому потоці параметри μ_δ та ρ_δ зменшуються уздовж оболонки, тобто зменшується й член порядку $\mu_\delta^{\frac{1}{5}} \cdot \rho_\delta^{\frac{4}{5}}$ у формулі (3.71), що призводить, у кінцевому випадку, до появи $(q_n)_{max}$ на відстані x_{max} від передньої критичної точки. У формулі (3.72) для ламінарного режиму обтікання, вже відсутній член порядку $x^{\frac{3}{5}}$, а член $\mu_\delta^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_\delta^{\frac{1}{2}}$ залишається. Тому для ламінарного режиму обтікання функція $q_n(x)$ убыває вздовж вісі x , тобто $(q_n)_{max}$ на поверхні оболонки повинен знаходитися при $x = 0$, що повністю підтверджується результатами розрахунків та експериментальними даними [34, 42].

Визначення розподілів температури по товщині циліндричної оболонки.

При розгляді задачі нагріву оболонки зовнішнім надзвуковим потоком повітря, враховується, що на її поверхню з приграничного шару надходить розглянутий вище тепловий потік q_n . Передбачається, що $\frac{\partial T}{\partial r} \neq 0$, $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$ (r, φ, z – циліндричні координати), а також розглядається область у напрямку x , де $q_n = (q_n)_{max}$, тобто оцінюється зміна температури у зонах максимальних зовнішніх термодій, що відповідає за передчасне займання зарядів сумішей та пожежонебезпечне руйнування виробів (рис. 3.21).

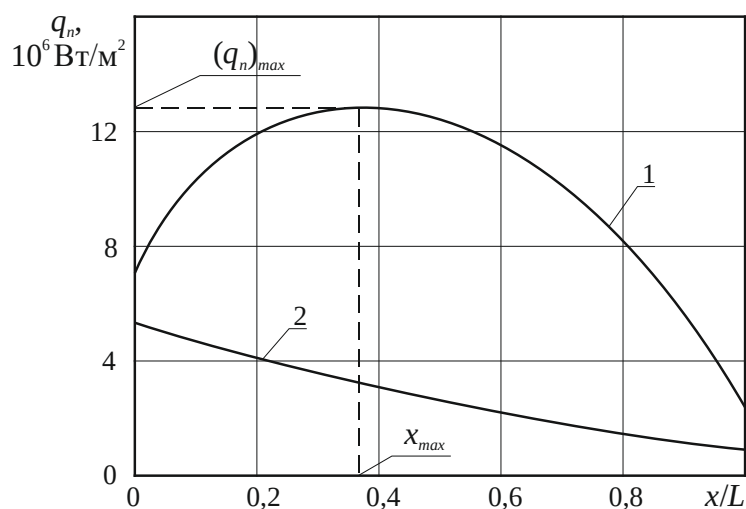


Рисунок 3.17 - Розподіл теплового потоку q_n вздовж поверхні оболонки при надзвуковому обдуві потоком повітря ($T_0 = 300 \text{ K}$; $L = 0,1 \text{ м}$; $M = 3,0$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання; $x_{\max}$ – місце розташування на поверхні оболонки максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{\max}$.

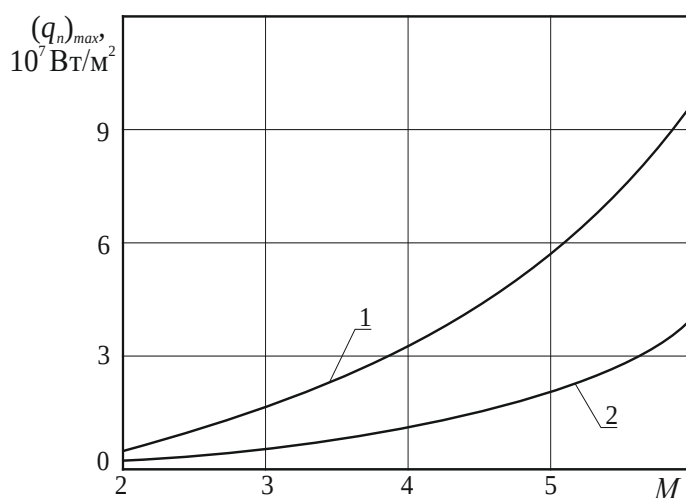


Рисунок 3.18 - Залежність максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{\max}$ від швидкості надзвукового обдуву оболонки потоком повітря ($T_0 = 300 \text{ K}$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

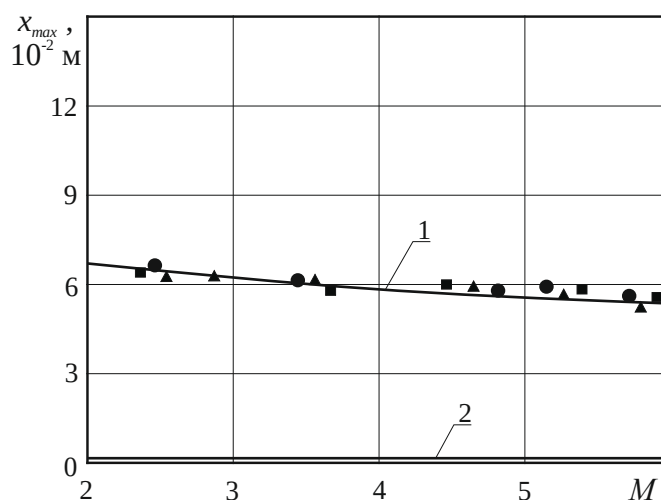


Рисунок 3.19 - Залежність місця розташування на поверхні оболонки $(q_n)_{max}$ від швидкості її надзвукового обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ К, $L = 0,1$ м): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання; ■, ▲, ● – результати лабораторних та стендових випробувань виробів з зарядами сумішей.

Таким чином, в області максимальних термонавантажень поверхні оболонки розглядається задача нагріву двошарового середовища, що складається з двох шарів різнорідних матеріалів: один – з матеріалу оболонки, а другий – з матеріалу заряду суміші. Між шарами спостерігається ідеальний тепловий контакт, радіаційні та конвективні тепловтрати, у першому наближенні, не враховуються, а додаються умови (у відповідності з використовуваними у піротехнічному виробництві значеннями $R_3 - R_6 = 8 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-3}$ м та $R_6 = 2 \dots 4 \cdot 10^{-2}$ м [35, 144]):

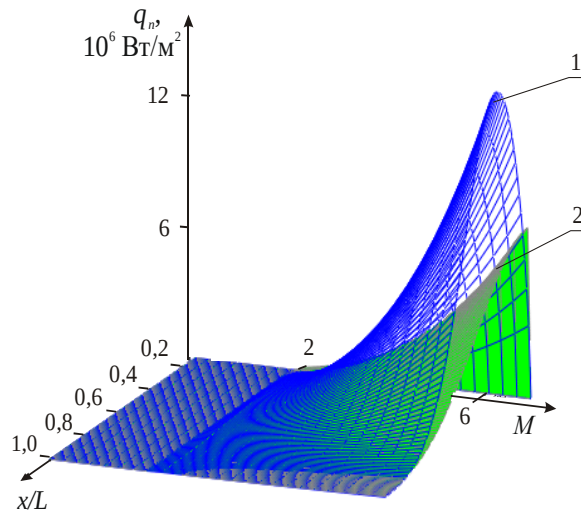


Рисунок 3.20 - Тривимірне зображення розподілу теплового потоку $q_n(x, M)$ на поверхні оболонки, обтічної надзвуковим потоком повітря ($T_0 = 300$ К; $L = 0,1$ м): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

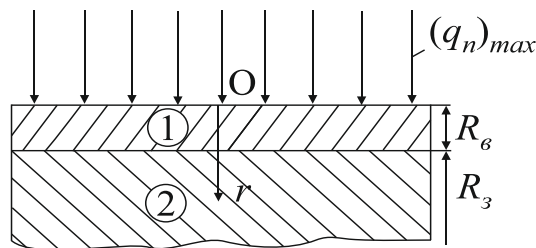


Рисунок 3.21 - Схема нагріву ділянки на поверхні циліндричної металевої оболонки заряду суміші, що піддається максимальним зовнішнім термоударним впливам: 1 – металева оболонка; 2 – заряд суміші; R_6 , R_3 – товщини відповідно оболонки та заряду суміші, м; $(q_n)_{max}$ – максимальний тепловий потік, що поступає з прикордонного шару на поверхню оболонки, Вт/м².

$$\delta_1 = 2(a_1^2 \cdot \tau)^{1/2} \sim R_6 \text{ та } \delta_2 = 2(a_2^2 \cdot \tau)^{1/2} \ll R_3, \quad (3.80)$$

де δ_i , $a_i^2 = \frac{\lambda_i(T)}{C_{Vi}(T)}$, $C_{Vi}(T)$, $\lambda_i(T)$ ($i = 1, 2$) – глибина проникнення теплової хвилі (м); коефіцієнт температуропровідності (м²/с); об'ємна теплоємність (Дж/м³·К); коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) відповідно оболонки та

заряду суміші; τ – час теплового впливу (с), тобто заряд суміші розглядається як напівобмежене середовище, на нижньому боці якого не враховуються умови теплообміну.

Рівняння математичної моделі нагрівання оболонки для розглядуваного випадку мають вигляд [32, 34, 42]:

$$C_{V1}(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), 0 < r < R_0, t > 0, \quad (3.81)$$

$$C_{V2}(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \right), R_0 < r < +\infty, t > 0, \quad (3.82)$$

$$T_1|_{t=0} = T_2|_{t=0} = T_0, \quad (3.83)$$

$$-\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = (q_n)_{\max}, \quad (3.84)$$

$$T_1|_{r=R_0} = T_2|_{r=R_0}, \quad (3.85)$$

$$\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R_0}, \quad (3.86)$$

$$T_2 \rightarrow T_0, \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} \right) \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow +\infty. \quad (3.87)$$

З врахуванням залежностей [35, 144]:

$$C_{Vi} = C_{V0i} \cdot T_i^v, \lambda_i = \lambda_{0i} \cdot T_i^v \quad (i = 1, 2), \quad (3.88)$$

де C_{V0i}, λ_{0i}, v – емпіричні константи,

та заміни змінних

$$\theta_i(r, t) = T_i^{v+1} - T_0^{v+1}. \quad (3.89)$$

отримуємо наступну систему рівнянь:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = a_1^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial r^2}, \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = a_2^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2}, \quad (3.91)$$

$$\theta_1|_{t=0} = \theta_2|_{t=0}, \quad (3.92)$$

$$-\frac{\partial \theta_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = \bar{q}_n, \quad (3.93)$$

$$\theta_1 \Big|_{r=R_g} = \theta_2 \Big|_{r=R_g}, \quad (3.94)$$

$$\lambda_{01} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial r} \Big|_{r=R_g} = \lambda_{02} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \Big|_{r=R_g}, \quad (3.95)$$

$$\theta_2 \rightarrow 0, \left(\frac{\partial \theta_2}{\partial r} \right) \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow +\infty, \quad (3.96)$$

де

$$a_i^2 = \frac{\lambda_{0i}}{C_{V0i}}, \quad \bar{q}_n = \frac{\nu+1}{\lambda_{01}} \cdot (q_n)_{\max}, \quad (3.97)$$

Розв'язок задачі шукаємо у класі функцій, для яких може бути застосоване перетворення Лапласа по змінній t [32, 34, 42]. Вважаємо

$$\bar{\theta}_i(r, p) = \int_0^\infty e^{-pt} \cdot \theta_i(r, t) dt \quad (3.98)$$

та переходимо у (3.94) – (3.96) у просторі зображень:

$$\frac{d^2 \bar{\theta}_1}{dr^2} - \frac{p}{a_1^2} \cdot \bar{\theta}_1 = 0, \quad 0 < r < R_g, \quad (3.99)$$

$$\frac{d^2 \bar{\theta}_2}{dr^2} - \frac{p}{a_2^2} \cdot \bar{\theta}_2 = 0, \quad R_g < r < +\infty, \quad (3.100)$$

$$\bar{\theta}_1(R_g, p) = \bar{\theta}_2(R_g, p), \quad (3.101)$$

$$-\frac{d \bar{\theta}_1}{dr} \Big|_{r=0} = \frac{\bar{q}_n}{p}, \quad (3.102)$$

$$\lambda_{01} \cdot \frac{d \bar{\theta}_1}{dr} \Big|_{r=R_g} = \lambda_{02} \cdot \frac{d \bar{\theta}_2}{dr} \Big|_{r=R_g}, \quad (3.103)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) \rightarrow 0, \text{ при } r \rightarrow +\infty. \quad (3.104)$$

Загальні розв'язки рівнянь (3.99), (3.100) мають вигляд [32, 34, 42]:

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \bar{A}_1 \cdot sh\left(r \cdot \frac{\sqrt{p}}{a_1}\right) + \bar{B}_1 \cdot ch\left(r \cdot \frac{\sqrt{p}}{a_2}\right), \quad (3.105)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \bar{A}_2 \cdot e^{\frac{r \cdot \sqrt{p}}{a_1}} + \bar{B}_2 \cdot e^{-\frac{r \cdot \sqrt{p}}{a_2}}, \quad (3.106)$$

Стала інтегрування $\bar{A}_2 = 0$, оскільки згідно граничній умові (3.104), функція $\bar{\theta}_2(r, p) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow +\infty$. Сталі інтегрування $\bar{A}_1$, $\bar{B}_1$, $\bar{B}_2$ знаходимо з граничних умов (3.101) – (3.103). Це дає операційний розв'язок задачі у наступному вигляді:

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \frac{\bar{q}_n \cdot \left[ch\left(\frac{R_\theta - r}{a_1} \cdot \sqrt{p}\right) + d_0 \cdot sh\left(\frac{R_\theta - r}{a_1} \cdot \sqrt{p}\right) \right]}{p \cdot \sqrt{p} \cdot \left[\frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) \right]}, \quad (3.107)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \frac{\bar{q}_n \cdot e^{-\frac{(r - R_\theta) \cdot \sqrt{p}}{a_2}}}{p \cdot \sqrt{p} \cdot \left[\frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) \right]}, \quad (3.108)$$

де
$$d_0 = \frac{a_1 \cdot \lambda_{02}}{a_2 \cdot \lambda_{01}}. \quad (3.109)$$

Використовуючи відомі вирази для гіперболічних функцій (shu , chu) [30], знаменник у виразах (3.107) та (3.108) приведемо до вигляду:

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_{10}}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) = \\ & = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{01}}{a_1} + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \right) \cdot \left(1 - b \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}} \right) \cdot e^{\frac{R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}}, \end{aligned} \quad (3.110)$$

де
$$b = \frac{a_1 \cdot \lambda_{02} - a_2 \cdot \lambda_{01}}{a_1 \cdot \lambda_{02} + a_2 \cdot \lambda_{01}}. \quad (3.111)$$

З врахуванням наступних розкладень у ряд [32, 34, 42]

$$\frac{1}{1 - b \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}}} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot n \cdot \sqrt{p}}{a_1}} & \text{при } b > 0 \\ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot |b|^n \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot n \cdot \sqrt{p}}{a_1}} & \text{при } b < 0, \end{cases} \quad (3.112)$$

а також рівності

$$\frac{a_2 \cdot \lambda_{01} - a_1 \cdot \lambda_{02}}{2a_1 \cdot a_2} = \frac{\lambda_{01} \cdot (1 + d_0)}{2a_1}, \quad (3.113)$$

отримуємо

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{-\frac{r+2R_6 n}{a_1} \sqrt{p}} - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{-\frac{2R_6 n - r}{a_1} \sqrt{p}} \right], \quad (3.114)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \frac{2\bar{q}_n \cdot a_1}{1 + d_0} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{\left(\frac{r}{a_2} - \frac{2R_6 n}{a_1}\right) \sqrt{p}}, \quad (3.115)$$

За таблицями операційного обчислення [32, 34, 42] знаходимо шукані оригінали

$$\bar{\theta}_1(r, t) = 2\bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \sqrt{t} \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_6 n + z}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_6 n - z}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) \right], \quad (3.116)$$

$$\bar{\theta}_2(r, t) = \frac{4\bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{1 + d_0} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{R_6 n}{a_1 \cdot \sqrt{t}} + \frac{r}{2a_2 \cdot \sqrt{t}}\right), \quad (3.117)$$

де
$$i \operatorname{erfc} u = \int_u^{\infty} \operatorname{erfc} \xi d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} - u \cdot \operatorname{erfc} u \quad (3.118)$$

та
$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u, \quad (3.119)$$

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \quad (3.120)$$

спеціальні функції.

З врахуванням (3.89) та (3.97) отримуємо розв'язок вихідної задачі:

$$T_1(r, t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{4(\nu+1) \cdot (q_n)_{\max} \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{\lambda_{01}} \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n i \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_6 n + r}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_6 n - r}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}, \quad (3.121)$$

$$T_2(r,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{4(\nu+1) \cdot (q_n)_{max} \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{\lambda_{01} \cdot (1+d_0)} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot ierfc \left(\frac{R_g n}{a_1 \cdot \sqrt{t}} + \frac{r}{2a_2 \cdot \sqrt{t}} \right) \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.122)$$

Для проведення розрахунків по формулам (3.121), (3.122) з урахуванням (21) було використано стандартне програмне забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [35, 144, 145]. Результати розрахунків для різних швидкостей обдуву потоком повітря, режимів обтікання та матеріалів оболонки представлено на рис. 3.22 – 3.25.

З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.22 – 3.25, випливає, що температура у зонах максимальних термічних впливів істотно залежить від швидкості обдуву потоком повітря та режиму обтікання: наприклад, для часів зовнішньої термічної дії $t = 9 \dots 22$ с при збільшенні швидкості обдуву від $M = 1,5$ до $M = 3,0$ значення температури на поверхні оболонки зростають у $2,7 \dots 3,5$ рази для ламінарного режиму обтікання та у $4,1 \dots 5,3$ рази – для турбулентного режиму обтікання; при цьому для внутрішнього боку оболонки вказані зростання температури знижуються відповідно для ламінарного режиму обтікання до $1,7 \dots 2,3$ рази, а для турбулентного режиму обтікання – до $2,5 \dots 3,1$ рази. Крім цього збільшення часу зовнішньої термічної дії призводить у всіх випадків тільки до зростання температури у будь-якій точці по товщині оболонки. Заміна матеріалу оболонки на більш теплопровідний (наприклад, заміна сталеві оболонки на мідну (табл. 2.37)) призводить до зростання її температури у $1,4 \dots 2,5$ рази для усіх досліджуваних швидкостей обдуву потоком повітря та режимів обтікання.

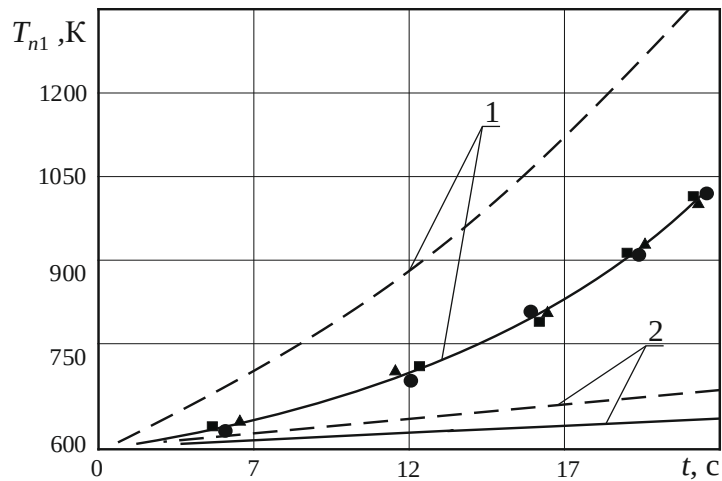


Рисунок 3.22 - Залежність температури зовнішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від часу теплової дії зовнішнього надзвукового потоку повітря ($T_{n1}=T_1|_{r=0}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; оболонка металева (сталь 12Х18Н10Т [11]): 1 – $M = 3$; 2 – $M = 1,5$; ———— – ламінарний режим обтікання; - - - - - турбулентний режим обтікання; ■, ●, ▲ – експериментальні дані (ламінарний режим обтікання, передня критична точка ($x = 0$) [34].

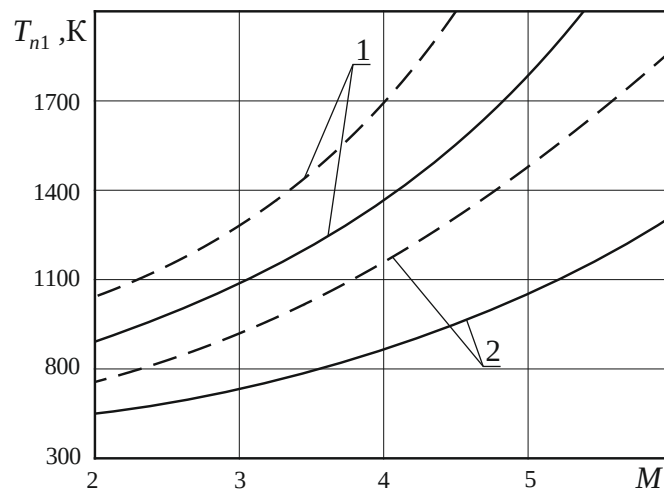


Рисунок 3.23 - Залежність температури зовнішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового потоку повітря ($T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $t = 7 \text{ с}$): 1 – оболонка мідна; 2 – оболонка сталевая; ———— – ламінарний режим обтікання; - - - - - турбулентний режим обтікання.

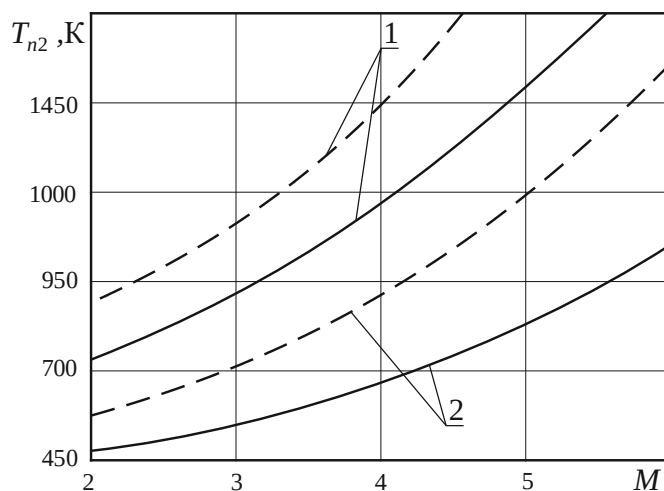


Рисунок 3.24 - Залежність температури внутрішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового потоку повітря ($T_{n2}=T_2|_{r=R_6}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $t = 7 \text{ с}$): 1 – оболонка мідна; 2 – оболонка сталева; ———— – ламінарний режим обтікання; - - - - - – турбулентний режим обтікання.

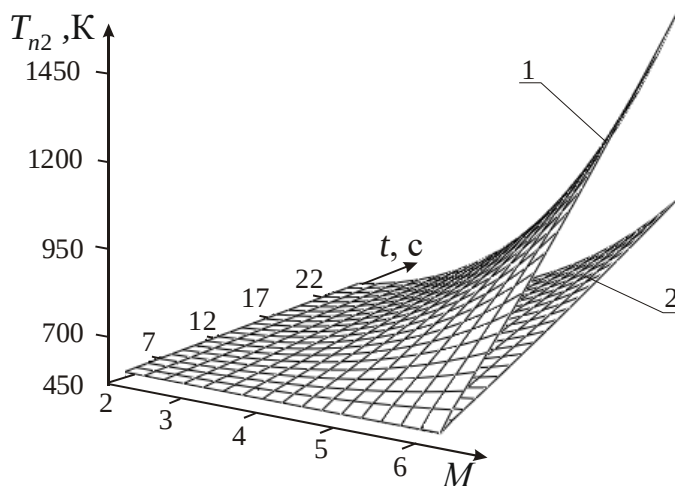


Рисунок 3.25 - Тривимірне зображення залежностей температури внутрішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового обдуву потоком повітря та часу його дії ($T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; оболонка металева (стал 12Х18Н10Т [11])): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

Таким чином, температура у зонах максимальних зовнішніх термічних дій надзвукового потоку повітря на поверхні оболонки (аналогічно й для її внутрішнього боку) у випадку турбулентного режиму обтікання значно переважає її значення для випадку ламінарного режиму обтікання (наприклад, для $M = 2,5 \dots 6,0$ – у $1,7 \dots 2,97$ разів) незалежно від теплопровідності матеріалу оболонки.

Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів на циліндричні металеві оболонки зарядів сумішей, перевищення яких призводить до їх передчасного займання з подальшим вибухонебезпечним розвитком горіння та пожежонебезпечним руйнуванням виробів. В якості пожежонебезпечних термодій на поверхню циліндричних металевих оболонок з зарядами сумішей при їх застосуванні (умови пострілу та польоту) приймаються дії, що мають критичні значення швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря (M_j^* , $j = 1, 2, \dots$) та часів його теплового впливу (τ_j^* , $j = 1, 2, \dots$), значення критерію Рейнольдса (Re^* , при $Re > Re^*$ – режим обтікання турбулентний, а при $Re < Re^*$ – ламінарний), при яких температури внутрішніх поверхонь оболонок, що контактують з зарядами сумішей, задовольняють наступним умовам:

$$T_{n2} > T_3^{(i)}, i = 1, 2, \dots, \quad (3.123)$$

де T_{n2} – температура внутрішньої поверхні оболонки; $T_3^{(i)}$ – температура, при якій починається саморозігрів заряду i -ої суміші в результаті процесу екзотермічного окиснення металевого пального в газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок органічних та неорганічних речовин (так звана температура займання частинок металів в активних газоподібних продуктах розкладання сумішей, яка залежить, як від технологічних параметрів сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності), так й від зовнішніх чинників (температури, тиску)). Виконання умов (3.123) призводить до швидкого займання заряду суміші (в межах $10^{-3} \dots 10^{-2}$ с) з подальшим прискоренням процесу його горіння в замкненому

об'єму, в якому відбувається різке підвищення температури нагріву та тиску навколишнього середовища, що призводить до передчасного спрацьовування виробів та пожежонебезпечного руйнування окремих частин їх корпусів та викиду в навколишнє середовище високотемпературних (до 3000...4000 К [35, 144, 145]) продуктів згоряння сумішей, а також нагрітих залишків корпусів та частин зарядів, що не згоріли, які здатні займатися та руйнувати навколишні об'єкти.

Визначення діапазонів зміни критичних значень M_j^* , та τ_j^* для циліндричної оболонки ($Re > Re^* = 10^5$ – турбулентний режим обтікання). Експериментально було встановлено наступні діапазони зміни температури займання T_3 частинок Mg та Al у активних газоподібних продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та розглядуваних добавок (основний продукт – O_2 (до 50...60 %), інші – N_2 (до 20...30 %), CO та CO_2 (не більше 5...7 %) тощо), які характерні для подальшого розвитку стійкого, не вибухонебезпечного розвитку їх горіння [178, 182, 185]:
для сумішей на основі $Mg + NaNO_3$:

$$T_3 = 1250...1530 \text{ К} (56 \text{ мкм} \leq d_m \leq 305 \text{ мкм});$$

для сумішей на основі $Al + NaNO_3$:

$$T_3 = 1370...1670 \text{ К} (54 \text{ мкм} \leq d_m \leq 310 \text{ мкм}). \quad (3.124)$$

Порівнюючи отримані вище діапазони температури T_{n2} із діапазонами зміни температур $T_3^{(i)}$ можна встановити конкретні значення параметрів M_j^* ($j = 1, 2, \dots$) та τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$), починаючи з яких температура T_{n2} починає перевищувати $T_3^{(i)}$ (рис. 3.26, 3.27), звідки випливає, що пожежонебезпечні термодії на поверхню заряду сумішей є основною причиною прискорення процесу його горіння, передчасного спрацьовування виробу та його вибухонебезпечного руйнування (табл. 3.2).

Математичне моделювання ударних термовпливів надзвукового потоку повітря на напівсферичну металеву оболонку. Одним з критеріїв, що оцінює аеродинамічне нагрівання й прогнозує зони найбільш сильного термовпливу

на поверхні напівсферичної оболонки, можна розглядати розподіл температури на її поверхні при нульових кутах атаки й ковзання, тобто при поздовжньому обтіканні потоком повітря із заданими швидкостями й висотами польоту, режимами обтікання тощо [35, 144].

Таблиця 3.2

Діапазони зміни критичних значень швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря M_j^* ($j = 1, 2, \dots$) та часів дії τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на циліндричну оболонку з різних матеріалів

Параметр Суміш	M_j^*	$\tau_j^*, \text{с}$
Суміш на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (оболонка мідна)	5,9	$\tau_1^* > 6,9$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\min} = 1250 \text{ К}$
		$\tau_2^* > 8,2$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\max} = 1530 \text{ К}$
	2,5	$\tau_3^* > 13,7$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\min} = 1250 \text{ К}$
		$\tau_4^* > 15,9$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\max} = 1530 \text{ К}$
Суміш на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (оболонка сталева)	5,9	$\tau_5^* > 11,5$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\min} = 1250 \text{ К}$
		$\tau_6^* > 14,2$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\max} = 1530 \text{ К}$
	2,5	$\tau_7^* > 19,1$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\min} = 1250 \text{ К}$
		$\tau_8^* > 23,2$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Mg}})_{\max} = 1530 \text{ К}$
Суміш на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ (оболонка мідна)	5,9	$\tau_9^* > 5,7$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\min} = 1370 \text{ К}$
		$\tau_{10}^* > 6,9$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\max} = 1670 \text{ К}$
	2,5	$\tau_{11}^* > 14,8$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\min} = 1370 \text{ К}$
		$\tau_{12}^* > 16,7$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\max} = 1670 \text{ К}$
Суміш на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ (оболонка сталева)	5,9	$\tau_{13}^* > 11,9$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\min} = 1370 \text{ К}$
		$\tau_{14}^* > 13,4$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\max} = 1670 \text{ К}$
	2,5	$\tau_{15}^* > 21,6$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\min} = 1370 \text{ К}$
		$\tau_{16}^* > 23,2$ при $T_{n2} > (T_3^{\text{Al}})_{\max} = 1670 \text{ К}$

Крім цього, при нульових кутах атаки й ковзання, які можна реалізувати на практиці відповідними програмами польоту виробів, їх нагрівання піддається розрахунку як для ламінарного, так й для турбулентного режимів обтікання виробу газовими потоками. Для використовуваних на практиці

зарядів сумішей при надзвуковому обдуві зі швидкостями u_∞ ($u_\infty > 7 \cdot 10^2 \dots 10^3$ м/с) реалізується по всій її довжині, в основному, турбулентний режим обтікання, тому що значення критерію Рейнольдса в цьому випадку $Re > 10^5$ (критерій Рейнольдса $Re = \frac{2 \cdot u_\infty \cdot R_w}{\nu_\infty}$, де R_w – зовнішній радіус оболонки; ν_∞ – коефіцієнт кінематичної в'язкості потоку повітря [34, 42]). Ламінарний режим реалізується тільки у окремих випадках (при невеликих радіусах оболонки й помірних швидкостях обдуву), коли $Re < 10^5$.

Нині відсутня закінчена теорія турбулентного теплообміну, тому замість розв'язання класичної контактної задачі аеродинамічного нагрівання розглядуваної оболонки використовується напівемпіричний підхід, похибка якого, як показують існуючі застосування цього підходу, лежить у межах 10...15 % [34].

Згідно цього підходу, на першому етапі розв'язується зовнішня газодинамічна задача обтікання на базі експериментальних даних продувки тіл різної геометричної форми (плоскі й вісесиметричні тіла) в аеродинамічних трубах [34, 42] та знаходиться тепловий потік q_w з приграничного шару, що залежить від швидкості польоту виробу, режиму обтікання (ламінарний, турбулентний) і змінюється уздовж обтічної поверхні.

На другому етапі розв'язується внутрішня задача нагріву оболонки товщиною H при заданому зовнішньому тепловому потоці q_w (рис. 3.28).

Визначення теплового потоку з приграничного шару на поверхню оболонки. Газодинамічну задачу будемо розглядати як квазістаціонарну, що справедливо для більшості практичних випадків, за винятком імпульсних режимів [34, 42]. Це обумовлено тим, що об'ємна теплоємність газового потоку (C_{V2}) мала порівняно з об'ємною теплоємністю матеріалу оболонки (C_{V0}), тобто $C_{V2} / C_{V0} \ll 1$ [34].

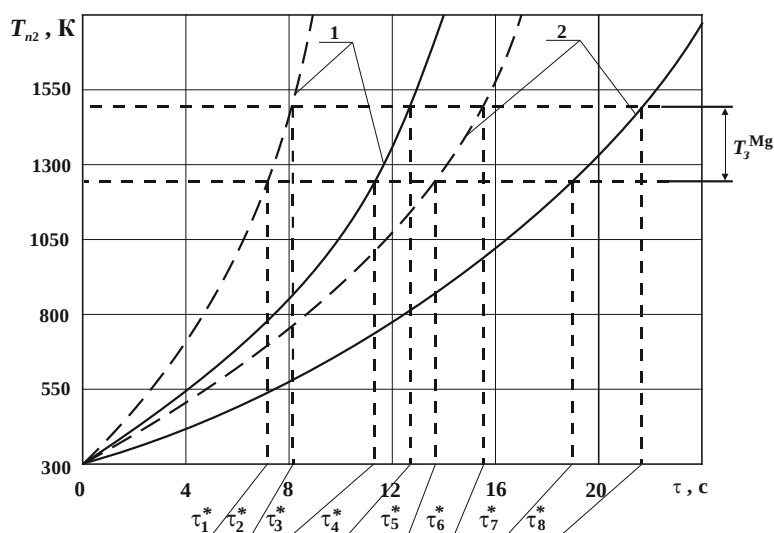


Рисунок 3.26 - Значення M_j^* та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з циліндричною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $M_1^* = 5,9$; 2 – $M_2^* = 2,5$; ———— – оболонка сталева (стал 12X18H10T [11]); ———— – оболонка мідна.

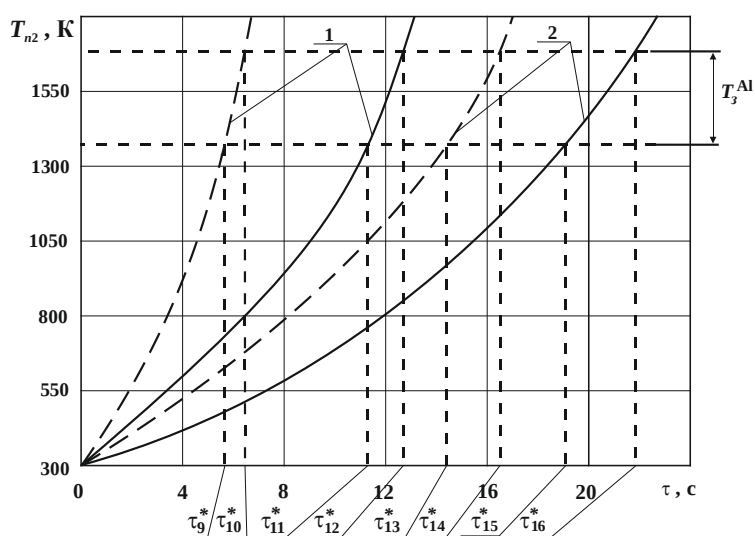


Рисунок 3.27 - Значення M_j^* та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з циліндричною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $M_1^* = 5,9$; 2 – $M_2^* = 2,5$; ———— – оболонка сталева (стал 12X18H10T [11]); ———— – оболонка мідна.

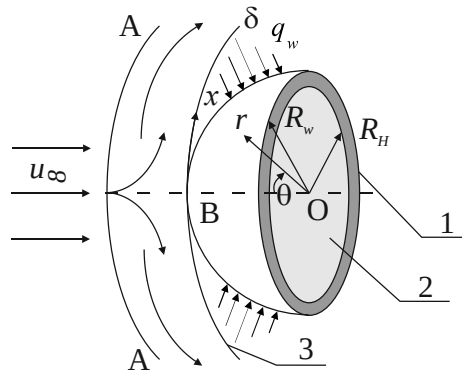


Рисунок 3.28 - Схема нагріву напівсферичної металевої оболонки: 1 – оболонка; 2 – заряд суміші; AA – фронт ударної хвилі; B – передня критична точка (швидкість потоку дорівнює нулю); 3 – зовнішня межа прикордонного шару товщиною δ ; r , θ – сферичні координати; R_w , R_H – радіуси зовнішньої та внутрішньої поверхонь оболонки відповідно; $H = R_w - R_H$ – товщина оболонки; індекс “ ∞ ” – значення параметрів у набігаючому повітряному потоці.

Припускаючи також, що газовий потік є нестисливим (справедливо для $u_\infty < 2 \dots 3 \cdot 10^3$ м/с), для теплового потоку $q_w = \text{const}$ з приграничного шару (нульові кути атаки й ковзання) маємо наступний вираз [42]:

$$q_w = \frac{f(Pr)}{\left(\frac{\rho_\delta \cdot u_\delta x}{\mu_\delta}\right)^{1/5}} \cdot \rho_\delta \cdot u_\delta \cdot C_P \cdot (T_r - T_w), \quad (3.125)$$

де $f(Pr)$ – задана функція числа Прандтля Pr , що залежить від геометричної форми тіла й режиму обтікання ($Pr = C_P \cdot \mu / \lambda_\delta$; ρ , V , μ , C_P , λ_δ – відповідно густина, швидкість уздовж координати x , коефіцієнт динамічної в'язкості, теплоємність і коефіцієнт теплопровідності газового потоку; T_w – температура поверхні оболонки; індекс “ δ ” – умови на зовнішній межі прикордонного шару; T_r – температура відновлення у приграничному шарі, яка являє собою температуру повітря в безпосередній близькості до поверхні оболонки і визначається за такою емпіричною формулою [34, 42]:

$$T_r = T_\delta (1 + 0,2 \cdot \bar{r} \cdot M^2), \quad (3.126)$$

де $\bar{r}$ – коефіцієнт відновлення, що характеризує частку кінетичної енергії

зовнішнього потоку повітря, яка переходить у тепломісткість при повному гальмуванні потоку (для ламінарного режиму обтікання звичайно приймають $\bar{r} = 0,85$, а для турбулентного режиму – $\bar{r} = 0,88...0,90$); M – число Маха ($M = \frac{u_\infty}{u_*}$, де u_* – швидкість розповсюдження звуку в повітрі). Далі передбачається, що для зон, близьких до критичної точки залишається справедливою рівність $u_\infty = \bar{\beta} \cdot x$, де $\bar{\beta}$ – функція тільки числа V незбуреного потоку перед ударною хвилею (для ламінарного режиму зазначене співвідношення отримане шляхом вимірювання тиску й розрахунку швидкостей). Підстановка рівності $u_\infty = \bar{\beta} \cdot x$ у (3.126) дає

$$q_n = f(Pr) \cdot \bar{\beta}^{4/5} \cdot \mu_\delta \cdot x^{3/5} \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.127)$$

Підставляючи у (3.127) відомі газодинамічні співвідношення [34, 42], одержуємо такий вираз для теплового потоку у випадку турбулентного режиму обтікання:

$$q_w = \frac{0,00042}{Pr^{2/3}} \cdot \left(\frac{\bar{\beta} \cdot R_w}{u_\infty} \right)^{4/5} \cdot \left(\frac{v_\infty}{u_\infty \cdot R_w} \right)^{1/5} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty} \right)^{4/5} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty} \right)^{1/5} \cdot \rho_\infty \cdot u_\infty \cdot C_P \cdot (T_r - T_w) \cdot (\sin \theta)^{3/5}. \quad (3.128)$$

Аналогічно для ламінарного режиму обтікання оболонки (для нульових кутів атаки та ковзання) тепловий потік можна представити у вигляді

$$q_w = \frac{0,0083}{Pr^{2/3}} \cdot \left(\frac{\bar{\beta} \cdot R_w}{u_\infty} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{v_\infty}{u_\infty \cdot R_w} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty} \right)^{1/2} \cdot \rho_\infty \cdot u_\infty \cdot C_P \cdot (T_r - T_w). \quad (3.129)$$

У формулах (3.128) та (3.129) вираз для $\bar{\beta}$ має вигляд [34, 42]:

$$\bar{\beta} = \frac{u_\infty}{2 \cdot R_w} \cdot \left(\frac{8 \cdot (\gamma_\infty - 1) \cdot M^2 + 2}{(\gamma_\infty + 1) \cdot M^2} \cdot \left[1 + \frac{\gamma_\infty - 1}{2} \cdot \frac{(\gamma_\infty - 1) \cdot M^2 + 2}{2 \cdot \gamma_\infty \cdot M^2 - (\gamma_\infty - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma_\infty - 1}} \right)^{1/2}. \quad (3.130)$$

Співвідношення $\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty}$ й $\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty}$ визначаються розрахунком тиску за методом Ньютона й адіабатичного розширення від критичної точки уздовж поверхні оболонки (у напрямку x) [34, 42]:

$$\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty} = 6,35 \cdot \left(1 - \frac{1}{7 \cdot M^2} \right)^{-2,5} \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2} \right)^{-1} \cdot \bar{P}^{-5/2}, \quad (3.131)$$

$$\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty} = 0,447 \cdot M \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2} \right)^{-1/2} \cdot \frac{1 + S/T_\infty}{1 + S/T_T} \cdot \bar{P}^{-3/14}, \quad (3.132)$$

де S – стала Сатерленда ($S = 110,4$ К); $\bar{P}$ – відношення тиску на зовнішній межі приграничного шару P_δ до тиску гальмування P_T ; T_T – температура гальмування. На базі порівняння експериментальних даних отримана досить точна (відносна похибка 3...5 %) формула для визначення розподілу тиску в напрямку θ :

$$\bar{P}=1-(1,525-1,85\cdot\bar{k}_0)\cdot(\sin\theta)^2+(0,487-1,325\cdot\bar{k}_0)\cdot(\sin\theta)^4, \quad (3.133)$$

де $\bar{k}_0$ – ущільнення повітря за прямим стрибком:

$$\bar{k}_0=\frac{\gamma_\infty-1}{\gamma_\infty+1}+\frac{2}{(\gamma_\infty+1)\cdot M^2}. \quad (3.134)$$

Тиск у точці гальмування визначається за формулою [34]:

$$P_T=P_\infty\cdot M^2\cdot\frac{\gamma_\infty-1}{2}\cdot\left[\frac{(\gamma_\infty-1)\cdot M^2}{4\cdot\gamma_\infty\cdot M^2-2\cdot(\gamma_\infty-1)}\right]^{\frac{1}{\gamma_\infty-1}}. \quad (3.135)$$

Температура гальмування має вигляд [42]:

$$T_T=T_\infty\cdot\left(1+\frac{\gamma_\infty-1}{2}\cdot M^2\right). \quad (3.136)$$

При розрахунках число Pr_δ для повітря можна вважати постійним і рівним 0,71, оскільки воно мало залежить від температури. Питому теплоємність повітря C_p для випадку течії ідеального газу також можна вважати постійною величиною, що дорівнює $C_p = 10^3$ Дж/кг·К.

За отриманими формулами (3.128), (3.129) із використанням стандартних пакетів прикладних програм [35, 144, 145] були проведені розрахунки розподілів теплового потоку з приграничного шару q_w уздовж поверхні оболонки в залежності від різних умов експлуатації піротехнічних виробів (рис. 3.29 – 3.31).

З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.29 – 3.31, випливає, що місця розташування максимальних значень теплового потоку $(q_w)_{max}$ на поверхні оболонки істотно залежать від режиму обтікання: для ламінарного режиму обтікання значення $(q_w)_{max}$ знаходяться поблизу передньої критичної точки ($\theta = 0^\circ$) оболонки; для турбулентного режиму обтікання значення $(q_w)_{max}$ вже зміщуються від $\theta = 0^\circ$ до θ_{max} . При цьому зі збільшенням швидкості обдуву

поток повітря від $u_\infty = 7 \cdot 10^2$ м/с до $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с значення $(q_w)_{max}$ зростають від $2,5 \cdot 10^6$ Вт/м² до $14,3 \cdot 10^6$ Вт/м² (турбулентний режим обтікання) і від $1,7 \cdot 10^6$ Вт/м² до $8,2 \cdot 10^6$ Вт/м² (ламінальний режим обтікання). Щодо значень θ_{max} , то для ламінального режиму обтікання $\theta_{max} = 0$ незалежно від u_∞ . При турбулентному режимі обтікання для досліджуваного діапазону зміни $u_\infty = 7 \cdot 10^2 \dots 2 \cdot 10^3$ м/с значення θ_{max} знаходиться у межах $18 \dots 22^\circ$, тобто θ_{max} практично не змінюється, що повністю відповідає експериментальним даним.

Визначення розподілів температури вздовж поверхні та по товщині напівсферичної оболонки. При обтіканні напівсферичної оболонки надзвуковим потоком повітря на її поверхню з приграничного шару поступає тепловий потік q_w . При цьому, температура внутрішньої поверхні оболонки, яка межує з зарядом суміші, оцінюється по максимуму, тобто оцінюється зміна температури у зонах максимальних зовнішніх термодій, що відповідає за передчасне займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечне руйнування виробів.

Приймається, що радіаційні тепловтрати з поверхні оболонки дуже малі (внаслідок малих значень температури поверхні). Таким чином, рівняння процесу нагріву напівсферичної оболонки являє собою нестационарне нелінійне рівняння теплопровідності з граничними умовами 2-го роду [32, 34, 42]:

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}[\lambda(T) \cdot \text{grad} T], R_H < r < R_w, 0 < \theta < \pi/2, 0 < t < +\infty, \quad (3.137)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.138)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_w} = q_w, \quad (3.139)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_H} = 0, \quad (3.140)$$

де div та grad – оператори теорії поля у сферичних координатах (r, θ, t) .

Враховуючи відомі вирази для вказаних операторів [32, 35, 44] та вводячи заміну змінних

$$\bar{T} = T^\nu - T_0^\nu, \quad (3.141)$$

вихідну систему рівнянь (3.137) – (3.140) можна звести до наступного лінеаризованого вигляду:

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial \theta} \right) \right], \quad (3.142)$$

$$\bar{T} \Big|_{t=0} = 0, \quad (3.143)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \Big|_{r=R_w} = \bar{q}_w, \quad (3.144)$$

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \Big|_{r=R_H} = 0, \quad (3.145)$$

$$\text{де} \quad a_0^2 = \frac{\lambda_0}{C_{V0}}, \quad \bar{q}_w = \frac{\nu+1}{\lambda_0} q_w(\theta). \quad (3.146)$$

Розв'язок отриманої лінеаризованої задачі (3.142) – (3.145) будемо шукати у вигляді суми двох невідомих функцій

$$\bar{T}(r, \theta, t) = v(r, \theta, t) + w(r, \theta, t). \quad (3.147)$$

При цьому функція $v(r, \theta, t)$ знаходиться з умови однорідності граничних умов (3.144), (3.145) для функції $w(r, \theta, t)$:

$$v(r, \theta, t) = \frac{\bar{q}_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)}. \quad (3.148)$$

Отримуємо

$$\bar{T}(r, \theta, t) = \frac{\bar{q}_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)} + w(r, \theta, t). \quad (3.149)$$

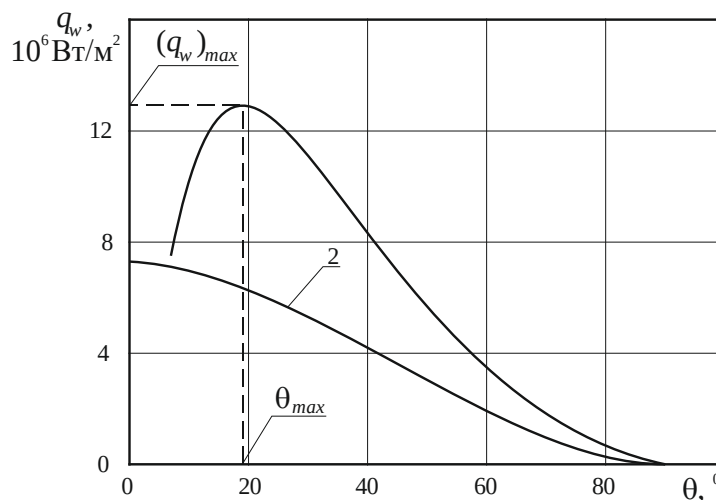


Рисунок 3.29 - Розподіл теплового потоку q_w уздовж поверхні оболонки при її надзвуковому обдуві потоком повітря ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $u_\infty = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

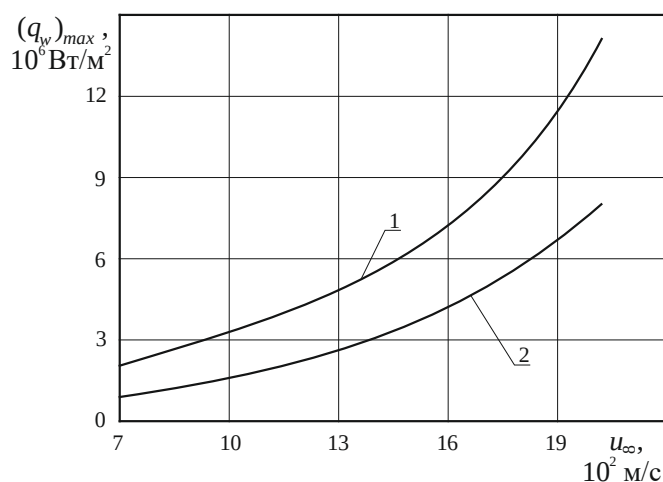


Рисунок 3.30 - Залежність максимальних значень теплового потоку $(q_w)_{max}$ від швидкості надзвукового обдуву потоком повітря обтічника ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

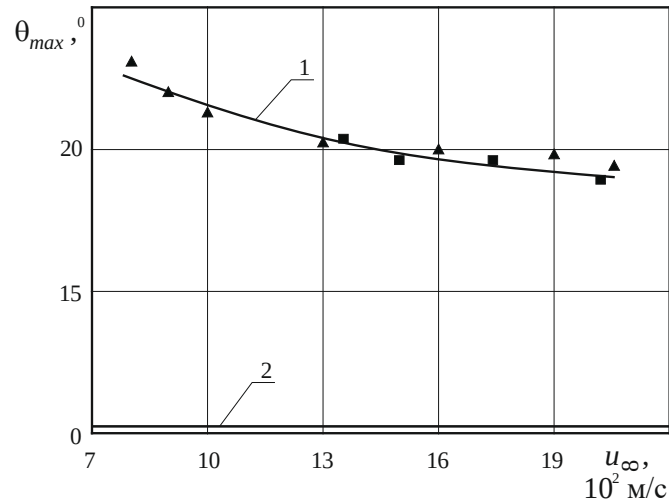


Рисунок 3.31 - Залежність $\theta_{max}(u_\infty)$ для різних надзвукових режимів обтікання ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – результати лабораторних та натурних випробувань відповідно): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

Враховуючи (3.142) – (3.144) та (3.149), для $w(r, \theta, t)$ отримаємо наступну систему рівнянь

$$\frac{\partial w}{\partial t} = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial w}{\partial \theta} \right) \right] + F(r, \theta, t), \quad (3.150)$$

$$w|_{t=0} = f_1(r, \theta), \quad (3.151)$$

$$\left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=R_w} = \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=R_H} = 0. \quad (3.152)$$

Тут

$$F(r, \theta, t) = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{\partial v}{\partial t}. \quad (3.153)$$

З врахуванням (3.148) для $F(r, \theta, t)$ отримуємо наступний вираз

$$F(r, \theta, t) = \frac{a_0^2}{r(R_w - R_H)} \left[\bar{q}_w(\theta) \cdot (3r - 2R_w) + \frac{r - 2R_w}{2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \bar{q}_w(\theta)}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (3.154)$$

Для розв'язання отриманої лінеаризованої системи рівнянь (3.150) – (3.152) було використано стандартний метод розділення змінних Фур'є [32, 34, 42]. В результаті, для функції $w(r, \theta, t)$ було отримано наступний вираз

$$w(r, \theta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l X_{lim}(r, \theta) \cdot T_{lim}(t). \quad (3.155)$$

Остаточно, розв'язок вихідної задачі (3.137) – (3.140) отримуємо у вигляді

$$T(r, \theta, t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\frac{2l+1}{2\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cdot E_i^{(l)}(r) \cdot Y_l^m(\theta) \cdot e^{-\lambda_i^{(l)}(t-\tau)} \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\tau \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}, \quad (3.156)$$

де функції $E_i^{(l)}(r)$, $Y_l^m(\theta)$ та параметри $\lambda_i^{(l)}$ знаходяться на основі стандартних виразів [34]. При цьому при обчисленнях по формулам типу (3.156) (дво- та тривимірні теплові задачі) обмежуються у рядах з нескінченними межами 4...6 членами внаслідок їх швидкої збіжності (відносна похибка не перевищує 5...8 %) [42].

З використанням відомих фізико-технічних даних та спеціалізованих пакетів прикладних програм [35, 144, 145] було проведено розрахунки розподілів температури вздовж поверхні оболонки та по її товщині для різних швидкостей обдуву потоком повітря, режимів обтікання та часів теплового впливу (рис. 3.32 – 3.34). З результатів розрахунків було встановлено, що розподіл температури вздовж поверхні обтічника найбільш суттєво залежить від режиму обтікання: для ламінарного режиму – максимум температури знаходиться поблизу його передньої критичної точки ($\theta = 0^0$, $u_{\infty} = 0$), а для турбулентного режиму – цей максимум зміщений вздовж поверхні обтічника на відстань, яка відповідає $\theta_{max} = 18...22^0$, що повністю відповідає розташуванню максимуму зовнішнього теплового потоку із прикордонного шару (див. рис. 3.29, 3.31). При цьому зміна швидкості обдуву потоком повітря

та часу його теплового впливу не впливають на розташування максимуму температури. Збільшення швидкості потоку повітря від 10^3 м/с до $2 \cdot 10^3$ м/с та часу його теплового впливу до 12 с призводить до зростання максимальної температури зовнішньої поверхні оболонки $(T_w)_{max}$ незалежно від природи суміші для ламінарного режиму обтікання – у 1,3...1,4 раза (оболонки зі сталі) та у 1,5...1,6 раза (оболонка із міді); для турбулентного режиму обтікання – у 2,1...3,2 раза (оболонки зі сталі) та у 2,3...3,7 раза (оболонка із міді). При збільшенні відстані від зовнішньої поверхні оболонки (при $r = R_w$) до її внутрішньої поверхні (при $r = R_H$) максимальна температура зменшується для усіх режимів обтікання та незалежно як від матеріалу оболонки, так й від природи суміші у 1,3...1,4 раза.

Таким чином, максимальна температура як зовнішньої поверхні оболонки, так й її внутрішньої поверхні у випадку турбулентного режиму обтікання значно перевищує її значення для випадку ламінарного режиму обтікання (наприклад, для використовуваних на практиці діапазонів $u_\infty = 10^3 \dots 2 \cdot 10^3$ м/с та $t = 10 \dots 15$ с – у 2,4...3,3 раза).

При цьому значення результатів розрахунків з існуючими експериментальними даними показує, що різниця між ними не перевищує 5...7 %.

Визначення діапазонів зміни критичних значень u_{cj}^* та τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$) для напівсферичної оболонки ($Re > Re^* = 10^5$ – турбулентний режим обтікання). Порівнюючи вказані вище діапазони зміни температури займання T_z^i ($i = 1, 2, \dots$) частинок Mg та Al у активних газоподібних продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та використовуваних добавок органічних та неорганічних речовин з отриманими діапазонами зміни максимальної температури внутрішньої поверхні півсферичної оболонки, що контактує з зарядом суміші, $(T_H)_{max}$, у відповідності з формулою, аналогічною (3.123):

$$(T_H)_{max} > T_z^i, i=1, 2, \dots, \quad (3.157)$$

можна встановити конкретні значення параметрів $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$), починаючи з яких температура $(T_H)_{max}$ починає перевищувати T_3^i (рис. 3.35, 3.36). Діапазони зміни параметрів $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* представлено у табл. 3.3.

Таким чином, пожежонебезпечні термоударні впливи на поверхню зарядів сумішей є основною причиною передчасного їх займання та прискорення горіння під металевими оболонками, що призводять до передчасного спрацьовування та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів в умовах пострілу та польоту.

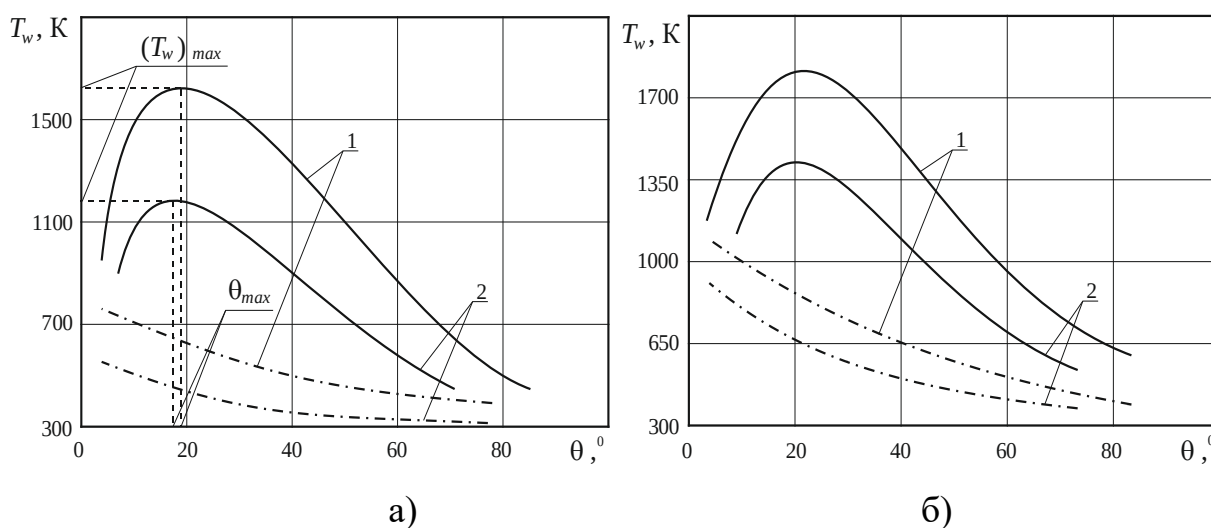


Рисунок 3.32 - Розподіл температури вздовж зовнішньої поверхні циліндричної оболонки заряду суміші на основі $Mg + NaNO_3$ зі сталі (а) та міді (б) для різних швидкостей обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ К, $R_w = 0,02$ м, $R_H = 0,015$ м, $t = 12$ с): 1 – $u_{\infty} = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_{\infty} = 10^3$ м/с; ——— – турбулентний режим обтікання; — · — · — · — – ламінарний режим обтікання.

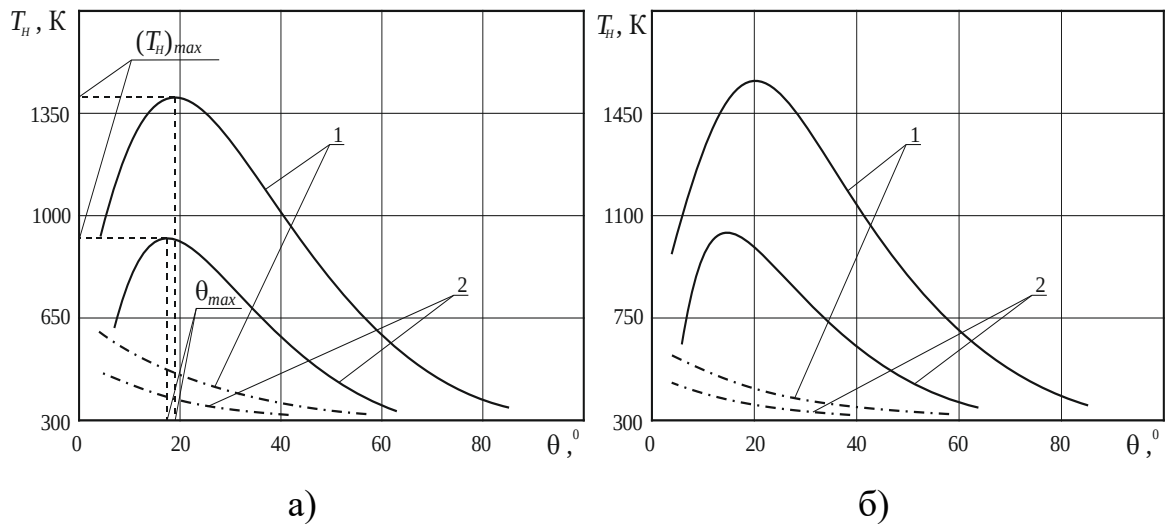


Рисунок 3.33 - Розподіл температури вздовж внутрішньої поверхні напівсферичної оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ зі сталі (а) та міді (б) для різних швидкостей обдуву потоком повітря ($T_0 = 300 \text{ K}$, $R_w = 0,02 \text{ м}$, $R_H = 0,015 \text{ м}$, $t = 12 \text{ с}$): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$; 2 – $u_\infty = 10^3 \text{ м/с}$; ——— – турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — ламінарний режим обтікання.

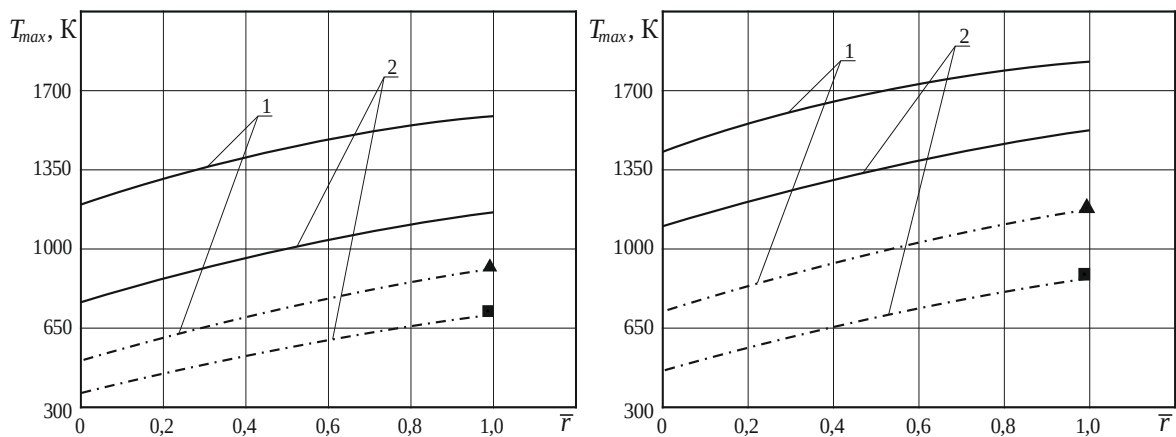


Рисунок 3.34 - Розподіл максимальної температури по товщині півсферичної оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ зі сталі (а) та міді (б) ($\bar{r} = \frac{r-R_H}{R_w-R_H}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $R_w = 0,02 \text{ м}$, $R_H = 0,015 \text{ м}$, $t = 12 \text{ с}$): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$; 2 – $u_\infty = 10^3 \text{ м/с}$; ——— – турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — ламінарний режим обтікання; ▲, ■ – експериментальні дані.

Таблиця 3.3

Діапазони зміни критичних значень швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря $u_{\infty j}^*$ ($j = 1, 2, \dots$) та часів дії τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на напівсферичну оболонку з різних матеріалів

Параметр Суміш	$u_{\infty j}^*$, м/с	τ_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка мідна)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_1^* > 10,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_2^* > 12,1$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	10^3	$\tau_3^* > 14,2$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_4^* > 15,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка сталева)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_5^* > 17,6$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_6^* > 18,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	10^3	$\tau_7^* > 19,4$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_8^* > 21,7$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка мідна)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_9^* > 11,8$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{10}^* > 12,7$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	10^3	$\tau_{11}^* > 15,3$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{12}^* > 16,7$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка сталева)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_{13}^* > 18,4$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{14}^* > 19,1$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	10^3	$\tau_{15}^* > 19,9$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{16}^* > 22,3$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К

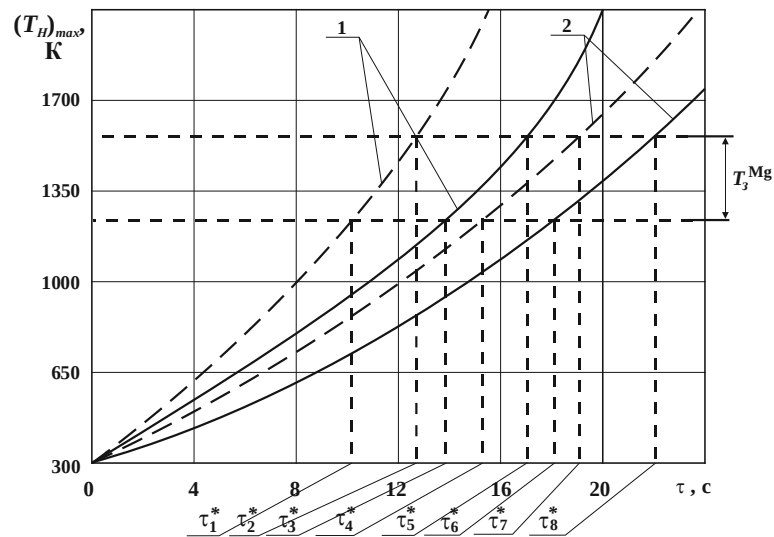


Рисунок 3.35 - Значення $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з напівсферичною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $u_{\infty 1}^* = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_{\infty 2}^* = 10^3$ м/с; ———— – оболонка сталева; ———— – оболонка мідна.

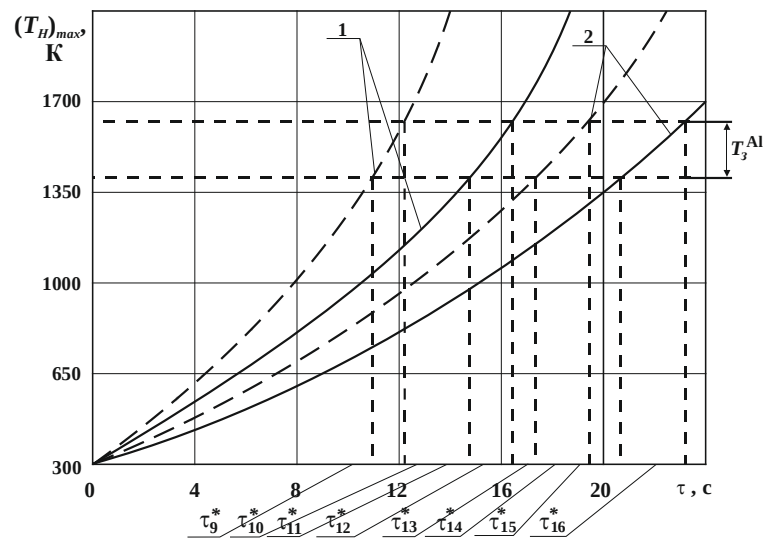


Рисунок 3.36 - Значення $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з напівсферичною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $u_{\infty 1}^* = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_{\infty 2}^* = 10^3$ м/с; ———— – оболонка сталева; ———— – оболонка мідна.

Тому важливо на стадії проектування та стендових випробувань виробів, що моделюють вказані зовнішні термоударні дії, вміти прогнозувати критичні значення їх основних параметрів, а також технологічних параметрів,

що характеризують заряд суміші та суттєво впливають на температуру займання частинок металів в газоподібних продуктах розкладання окиснювача, перевищення яких призводить до передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування виробів. Водночас збільшення T_z (наприклад, за рахунок використання більш дрібнодисперсних металевих порошків) може призводити до зростання критичних часів спрацьовування піротехнічних виробів в умовах вимушених зовнішніх термодій у декілька разів, тобто регулюючи технологічні параметри зарядів сумішей на стадії їх виготовлення можна попереджати передчасне спрацьовування виробів поблизу пускових установок, яке призводить до їх пожежонебезпечного руйнування та загибелі обслуговуючого персоналу.

Висновки до розділу 3

1. Уточнено математичні моделі зовнішніх термічних впливів на заряди піротехнічних нітратно-металізованих сумішей в умовах їх зберігання або транспортування шляхом врахування: геометричної форми заряду суміші (плоскі пластини, циліндричні стрижні, напівсферичні елементи, пластини подвійної кривизни); термомеханічних властивостей та технологічних параметрів сумішей; температурних залежностей теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності $C_V(T)$ та коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$), що дозволило більш точно (відносну похибку знижено до 6...8 % замість 10...12 % – у існуючих моделей) розраховувати розподіл температур у заряді суміші.
2. В результаті проведених теоретико-експериментальних досліджень зовнішніх термічних впливів на поверхню зарядів сумішей отримано наступні нові результати:
 - при зростанні зовнішнього теплового потоку від $1,9 \cdot 10^5$ Вт/м² до $3,6 \cdot 10^6$ Вт/м² температура поверхні заряду (максимальна температура при поверхневому нагріванні суміші) зростає у 5...6 разів при часі термічного

впливу $t > 40...50$ с, а при $t \geq 60...70$ с відбувається вже різке зростання температури (більше, ніж у $10...20$ разів);

– розроблено науково обґрунтований метод, який дає можливість з відносною похибкою $6...8$ % визначати критичні значення параметрів зовнішніх термічних дій (теплових потоків, часів їх дії), перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних виробів при їх зберіганні або транспортуванні, що дозволяє шляхом використання необхідних технологічних рекомендацій, а також засобів контролю попереджати вказані небезпечні ситуації.

3. В результаті попереднього аналізу передчасного спрацьовування виробів на основі піротехнічних нітратно-металічних сумішей з добавками органічних та неорганічних речовин в умовах зовнішніх термодій, яким піддаються поверхні їх металевих корпусів при різних екстремальних ситуаціях (наприклад, в умовах ударного нагріву корпусів виробів при їх пострілі та польоті), встановлено, що основою причиною пожежовибухонебезпечного спрацьовування виробів є те, що значні температури нагріву їх металевих корпусів (наприклад, температури їх поверхні при використовуваних швидкостях обдуву потоком повітря $5 \cdot 10^2...2 \cdot 10^3$ м/с лежать в діапазонах $730...1650$ К (ламінарний режим обтікання) та $840...1850$ К (турбулентний режим обтікання)) можуть істотно перевищувати температури спалахування розглядуваних частинок металевого пального (магнію та алюмінію) у активних газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача (нітрату натрію), добавок органічних (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену, уротропіну, метальдегіду, каніфолі, ідитолу) та неорганічних речовин (фторидів металів (LiF , NaF , NiF_2 , BaF_2 , SrF_2 , AlF_3)), що є основними компонентами зарядів піротехнічних сумішей. Це призводить до розвитку процесу горіння заряду піротехнічної суміші під металевим корпусом виробу, тобто в умовах обмеженого об'єму з безперервним збільшенням зовнішнього тиску та температури нагріву суміші компонентів, що веде до прискорення

його процесу горіння, переходу його у режим вибухонебезпечного протікання, передчасного спрацьовування виробу та руйнування металевих корпусів, викиду у навколишнє середовище їх високотемпературних залишків, частин суміші, що не згоріли, дисперсних потоків, що іскряться тощо, які є пожежонебезпечними для навколишніх об'єктів та можуть призводити до ураження людей.

4. Уточнено математичні моделі зовнішніх термоударних впливів надзвукового потоку повітря на циліндричні та півсферичні оболонки зарядів сумішей в умовах запуску та польоту у частині врахування: технологічних параметрів сумішей та їх термомеханічних властивостей; температурних залежностей теплофізичних характеристик сумішей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності); розподілу зовнішнього теплового потоку вздовж поверхні оболонки в залежності від режиму обтікання (ламінарного, турбулентного), які дозволяють з відносною похибкою 7...9 % визначати розподіли температури вздовж зовнішньої та внутрішньої поверхонь оболонки, що контактує із зарядом суміші, а також по її товщині в залежності від швидкості повітряного потоку для різних режимів обтікання та часу його дії.

5. В результаті проведених теоретичних досліджень зовнішніх ударних термовпливів надзвукового потоку повітря на поверхню металевих оболонок зарядів сумішей встановлено наступні нові закономірності:

для циліндричної металевої оболонки

- для ламінарного режиму обтікання максимум зовнішнього теплового потоку знаходиться поблизу її передньої критичної точки ($x=0$, $M=0$), а для турбулентного режиму обтікання – цей максимум зміщується від $x=0$ до $x_{max} = (0,53...0,65)L$ (L – довжина оболонки);
- при збільшенні швидкості потоку повітря від $M=1,5$ до $M=3,0$ та часу його впливу до 22 с значення максимальної температури зовнішньої поверхні оболонки збільшуються у 2,7...3,5 разу для ламінарного режиму обтікання та у 4,1...5,3 раза – для турбулентного режиму обтікання; при цьому для

внутрішньої поверхні оболонки вказане значення температури знижено для ламінарного режиму обтікання у 1,9...2,3 раза, а для турбулентного режиму обтікання – у 2,5...3,1 раза; заміна матеріалу оболонки на більш теплопровідну (сталеву оболонку на мідну) призводить до зростання її температури у 1,4...2,5 раза;

для напівсферичної металевої оболонки

– для ламінарного режиму обтікання максимальні значення зовнішнього теплового потоку знаходяться поблизу передньої критичної точки оболонки ($\theta = 0^\circ$, $u_\infty = 0$), а для турбулентного режиму – максимальні значення вказаного потоку вже зміщені від ($\theta = 0^\circ$ до $\theta_{\max} = 18...22^\circ$) для досліджуваних швидкостей обдуву потоком повітря $5 \cdot 10^2 \dots 2 \cdot 10^3$ м/с;

– збільшення швидкості потоку повітря від 10^3 м/с до $2 \cdot 10^3$ м/с та часу його впливу до 12 с призводить до зростання максимальної температури зовнішньої поверхні оболонки у 1,3...1,6 раза для ламінарного режиму обтікання та у 2,1...3,7 раза – для турбулентного режиму обтікання; при збільшенні відстані від зовнішньої поверхні оболонки до її внутрішньої поверхні значення максимальної температури зменшуються у 1,3...1,4 раза; при цьому у випадку турбулентного режиму обтікання значення максимальної температури як на зовнішній поверхні оболонки, так й на її внутрішній поверхні перевищують її значення перевищують для ламінарного режиму обтікання у 2,4...3,3 раза; заміна оболонки на більш теплопровідну (сталеву на мідну) призводить до підвищення максимальної температури поверхонь оболонки у 1,5...2,3 раза.

6. Вперше встановлено існування гранично допустимих діапазонів зміни основних параметрів зовнішніх ударних термодій надзвукового потоку повітря на поверхню циліндричних та напівсферичних металевих оболонок зарядів сумішей (швидкості обдуву $u_{\infty j}^*$, часу його впливу τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$)), перевищення яких призводить до передчасного саморозігріву зарядів сумішей в результаті процесу екзотермічного окиснення частинок металевих паливних у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок

органічних та неорганічних речовин, що призводить до їх займань, виникнення горіння в замкнутих об'ємах з подальшим його прискоренням та, в кінцевому підсумку, до передчасного спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів із викидом у навколишнє середовище високотемпературних продуктів згорання.

7. Зіставлення результатів розрахунків температурних полів в металевих корпусах виробів (циліндричні та напівсферичні оболонки) при ударних термодіях зовнішнього надзвукового потоку повітря з отриманими експериментальними даними показало, що розроблені математичні моделі на практиці можуть бути використані в якості більш точних методів (відносна похибка знижено до 7...9 % замість 10...15 % – у існуючих методів) для прогнозування небезпечних ділянок на поверхні виробів з максимальними термодіями, де вони піддаються найбільш інтенсивному нагріву; рівнів температур на внутрішній поверхні корпусів виробів, що контактує із зарядами піротехнічних сумішей, та допустимих значень як параметрів зовнішніх термодій, так й технологічних параметрів сумішей шляхом застосування необхідних даних по температурам займання частинок металів в газоподібних продуктах розкладання окиснювача та добавок органічних та неорганічних речовин.

РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ СУМІШЕЙ З ПОРОШКІВ МЕТАЛЕВИХ ПАЛЬНИХ, НІТРАТОВМІСНИХ ОКИСНЮВАЧІВ ТА ДОБАВОК ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Вперше розкрито механізм та розроблено математичні моделі процесу розвитку горіння ущільнених сумішей із порошків металевих пальних, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин при зовнішніх термічних діях для прогнозування критичних діапазонів зміни швидкості горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків [179, 185, 266, 267, 268].

4.1. Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів та підвищених зовнішніх тисків

Термодинамічні розрахунки рівноважної температури та складу продуктів згоряння сумішей проводили по стандартним методам із врахуванням фазової нерівноважності вказаних продуктів [65, 97, 145, 185, 188]. При цьому зіставлення результатів термодинамічних розрахунків з окремими експериментами даними, наприклад, для сумішей $Mg + NaNO_3$, що широко використовуються у піротехнічних виробках різного призначення [35, 144], температура горіння яких може досягати 2000...4000 К, відмінності між ними не перевищують 10...15 %, що вказує на близькість дійсного процесу горіння суміші до ідеального рівноважного процесу.

Водночас термодинамічні розрахунки продуктів згоряння сумішей (T_z , К), відносного вмісту у них високотемпературного конденсату (g_K^{Mg} , g_K^{Al}) та неокисленого металу (g_{Mg}^K , g_{Al}^K) проводили при наступних діапазонах зміни коефіцієнту надлишку окиснювача (α), величини добавки парафіну (ε_n) та фториду натрію NaF (ε_ϕ), зовнішнього тиску (P , Па) (в межах стійкого горіння):

суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF

$0,1 \leq \alpha \leq 4,0; 0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2; 0 \leq \varepsilon_\phi \leq 0,02; 10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па};$

суміш Al + NaNO₃ + парафін + NaF

$0,1 \leq \alpha \leq 1,5; 0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2; 0 \leq \varepsilon_\phi \leq 0,06; 10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}.$

Результати розрахунків температури продуктів згоряння сумішей, відносного вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу для вказаних вище співвідношень компонентів та зовнішніх тисків представлено на рис. 4.1 – 4.6.

Далі проаналізуємо ці результати окремо для кожної досліджуваної суміші.

Суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF. За даними розрахунків температура продуктів згоряння сумішей суттєво залежить від співвідношення компонентів та тиску та має максимум $T_{\text{gmax}} = 2650 \dots 4300 \text{ К}$, що знаходиться в області $\alpha = \alpha_{T_{\text{gmax}}} = 1,9 \dots 2,0$ (рис. 4.1).

З розрахункових даних по впливу добавок парафіну та NaF на максимальну температуру згоряння сумішей випливає, що збільшення вмісту парафіну до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення T_{gmax} у $1,3 \dots 1,4$ раза, а збільшення вмісту NaF до $\varepsilon_\phi = 0,02$ – до зростання T_{gmax} у $1,2 \dots 1,3$ раза, при цьому збільшення тиску від $P = 10^5 \text{ Па}$ до $P = 10^7 \text{ Па}$ сприяє збільшенню значень T_{gmax} у $1,5 \dots 1,6$ раза.

Встановлено, що залежність $g_{\kappa}^{\text{Mg}}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa \text{min}}^{\text{Mg}} = 0,24 \dots 0,45$ при $\varepsilon_n = \varepsilon_{n \text{min}}^{\text{Mg}} = 0,09 \dots 0,11$, положення якого не залежить від досліджуваних діапазонів зміни α , ε_ϕ та P (рис. 4.2). Збільшення α до $\alpha = 4,0$, ε_ϕ – до $\varepsilon_\phi = 0,02$ та P – до $P = 10^7 \text{ Па}$ призводить тільки до зростання $g_{\kappa \text{min}}^{\text{Mg}}$ у $1,4 \dots 1,5$ раза.

Також встановлено, що залежність $g_{\text{Mg}}^{\kappa}(\alpha)$ має мінімум $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa} = 0,27 \dots 0,39$ при $\alpha = \alpha_{\text{Mgmin}} = 0,29 \dots 0,31$, положення якого не залежить від досліджуваних діапазонів зміни ε_n , ε_ϕ та P (рис. 4.3). При цьому збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa}$ у $1,5 \dots 4,2$ разу, а збільшення ε_ϕ до $\varepsilon_\phi = 0,02$ –

до зменшення g_{Mgmin}^k у 1,3...1,4 раза. Зростання P до $P = 10^7$ Па призводить вже до збільшення g_{Mgmin}^k у 1,5...1,6 раза.

Суміш Al + NaNO₃ + парафін + NaF. В результаті проведених розрахунків (рис. 4.4) встановлено, що температура продуктів згоряння сумішей також суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача α , величин добавок ε_n та ε_ϕ , зовнішнього тиску P . Так залежність $T_c(\alpha)$ має максимум $T_{cmax} = 2570...3620$ К при $\alpha = \alpha_{T_{cmax}} = 1,0...1,2$, положення якого не залежить від діапазонів зміни ε_n , ε_ϕ та P .

Встановлено, що збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення T_{cmax} у 1,2...1,3 раза, а збільшення ε_ϕ до $\varepsilon_\phi = 0,06$ – до зменшення T_{cmax} у 1,3...1,4 раза. При цьому збільшення P до $P = 10^7$ Па призводить до зростання T_{cmax} у 1,4...1,5 раза.

Отримано, що залежність $g_{\kappa}^{Al}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa min}^{Al} = 0,21...0,28$ при $\varepsilon_{nmin}^{Al} = 0,1...0,12$, положення якого також не залежить від діапазонів зміни α , ε_ϕ та P (рис. 4.5). Збільшення α до $\alpha = 1,5$, ε_n – до $\varepsilon_n = 0,2$, ε_ϕ – до $\varepsilon_\phi = 0,06$ та P – до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $g_{\kappa min}^{Al}$ у 1,3..1,4 раза.

Встановлено, що залежність $g_{Al}^k(\alpha)$ також має мінімум $g_{Almin}^k = 0,07...0,19$ при $\alpha = \alpha_{Almin} = 0,25...0,27$, положення якого не залежить від діапазонів зміни ε_n , ε_ϕ та P (рис. 4.6). Збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ також призводить до зменшення g_{Almin}^k у 1,4...3,7 раза, а збільшення ε_ϕ до $\varepsilon_\phi = 0,06$, навпаки, призводить до зростання g_{Almin}^k у 1,2...1,3 раза. Зростання P до $P = 10^7$ Па сприяє збільшенню g_{Mgmin}^k у 1,2...1,3 раза.

Статистичні моделі для розрахунку залежностей $T_c^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{Mg}^k(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $T_c^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$.

Для практичного використання отриманих вище результатів термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння розглядуваних сумішей необхідно створити базу даних, зручну для оцінювання пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів на їх основі в умовах зовнішніх термічних

дій, основними з яких є температура продуктів згоряння сумішей, вміст у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу.

Таблиця 4.1

Статистичні моделі для термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння сумішей $Mg + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$

Температура продуктів згоряння сумішей T_z, K	Відносний масовий вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей g_{κ}^{Mg}	Відносний масовий вміст неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей g_{Mg}^{κ}
При $\varepsilon_{\phi} = 0$		
$T_z^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (1750 + 1,5 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (3500 + 3,12 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 3,96 \cdot P + 1330 + 1,4 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,65}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{\kappa}^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (20,6 - 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 8 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2,4 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{1,7 \cdot 10^{-2}} - 6,69) \cdot \varepsilon_n + (0,43 + 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,04}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,13)^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Mg}^{\kappa}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (3,38 - 6,67 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,87 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,14 + \alpha + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,9} - 4,67 + (0,23 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 24)^{-1} - \frac{\alpha \cdot P^{\varepsilon_n}}{2} + (P \cdot 0,11 \cdot 10^{-2})^{0,7} - 0,87 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$
При $\varepsilon_{\phi} = 0,02$		
$T_z^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (2100 + 1,5 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (4200 + 3,74 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 0,76 \cdot P + 1590 + 1,4 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,75}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{\kappa}^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (24,2 - 3 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 6,67 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{7 \cdot 10^{-2}} - 5,57) \cdot \varepsilon_n + (0,51 + 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4,8 \cdot 10^{-3} + 9,6 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,05}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,11)^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Mg}^{\kappa}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_{\phi}, P) = (4,05 - 5,57 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,39 + 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,17 + \alpha + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,9} - 3,89 + (0,28 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 29)^{-1} - \frac{\alpha \cdot P^{\varepsilon_n}}{2} + (P \cdot 7,5 \cdot 10^{-2})^{0,8} - 0,73 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$

Таблиця 4.2

Статистичні моделі для термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння сумішей Al + NaNO₃ + парафін + NaF

Температура продуктів згоряння сумішей T_z , К	Відносний масовий вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей g_K^{Al}	Відносний масовий вміст неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей g_{Al}^K
При $\varepsilon_\phi = 0$		
$T_z^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (2188 + 1,56 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (4375 + 3,75 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 4,94 \cdot P + 1662 + 1,5 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,75}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,2 \leq \alpha \leq 1,5$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_K^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (25,75 - 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 0,1)^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (3 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{2 \cdot 10^{-2}} - 5,28) \cdot \varepsilon_n + (0,54 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (5 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot \alpha^{1,3}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,1)^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,2 \leq \alpha \leq 1,5$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Al}^K(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (4,5 - 5 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,15 + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,18 + \alpha + 2 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{0,1} \cdot (\alpha^{-1,4} - 3,5 + (0,3 + \varepsilon_n) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 18)^{-1} - 0,67 \cdot \alpha \cdot P^{\varepsilon_n} + (P \cdot 8,3 \cdot 10^{-4})^{0,7} - 0,65 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,35$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$
При $\varepsilon_\phi = 0,06$		
$T_z^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (1823 + 1,31 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (3645 + 3,14 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 4,12 \cdot P + 1387 + 1,25 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,63}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 1,5$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_K^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (21,45 - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 8 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2,5 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{1,7 \cdot 10^{-2}} - 6,33) \cdot \varepsilon_n + (0,45 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4,2 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,1}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 7 \cdot 10^{-2})^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 1,5$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Al}^K(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (3,75 - 6 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,58 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,15 + \alpha + 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,7} - 4,2 + (0,25 + \varepsilon_n) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 21,7)^{-1} - 0,67 \cdot \alpha \cdot P^{\varepsilon_n} + (P \cdot 6,9 \cdot 10^{-4})^{0,75} - 0,78 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,35$; $0 \leq \varepsilon_n \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$

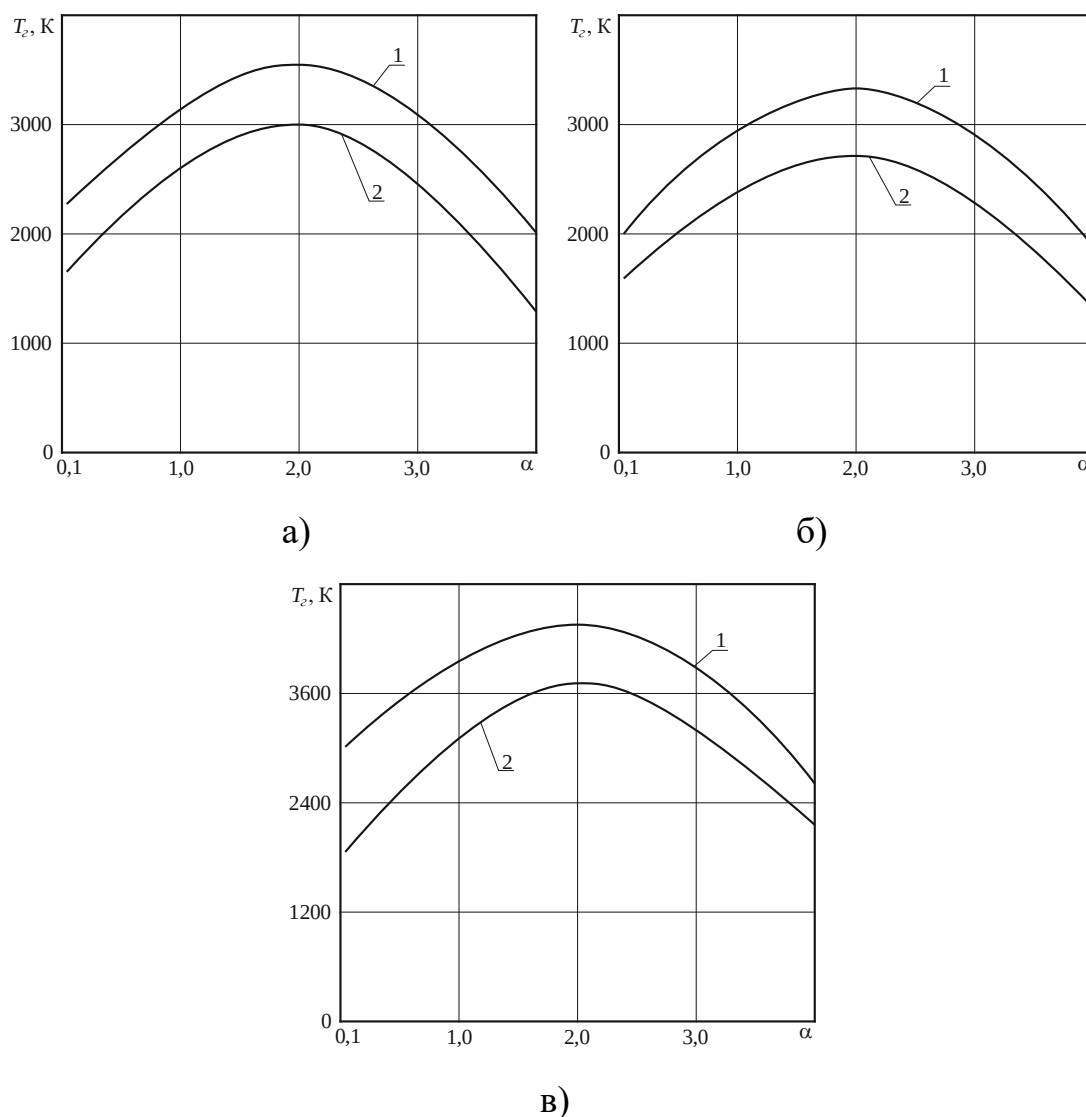


Рисунок 4.1 - Вплив зовнішнього тиску на залежність температури продуктів згоряння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнта надвишку окиснювача для різних значень величини добавки парафіну та NaF: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0$; б) – $\varepsilon_n = 0,2$ та $\varepsilon_\phi = 0$; в) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0,02$.

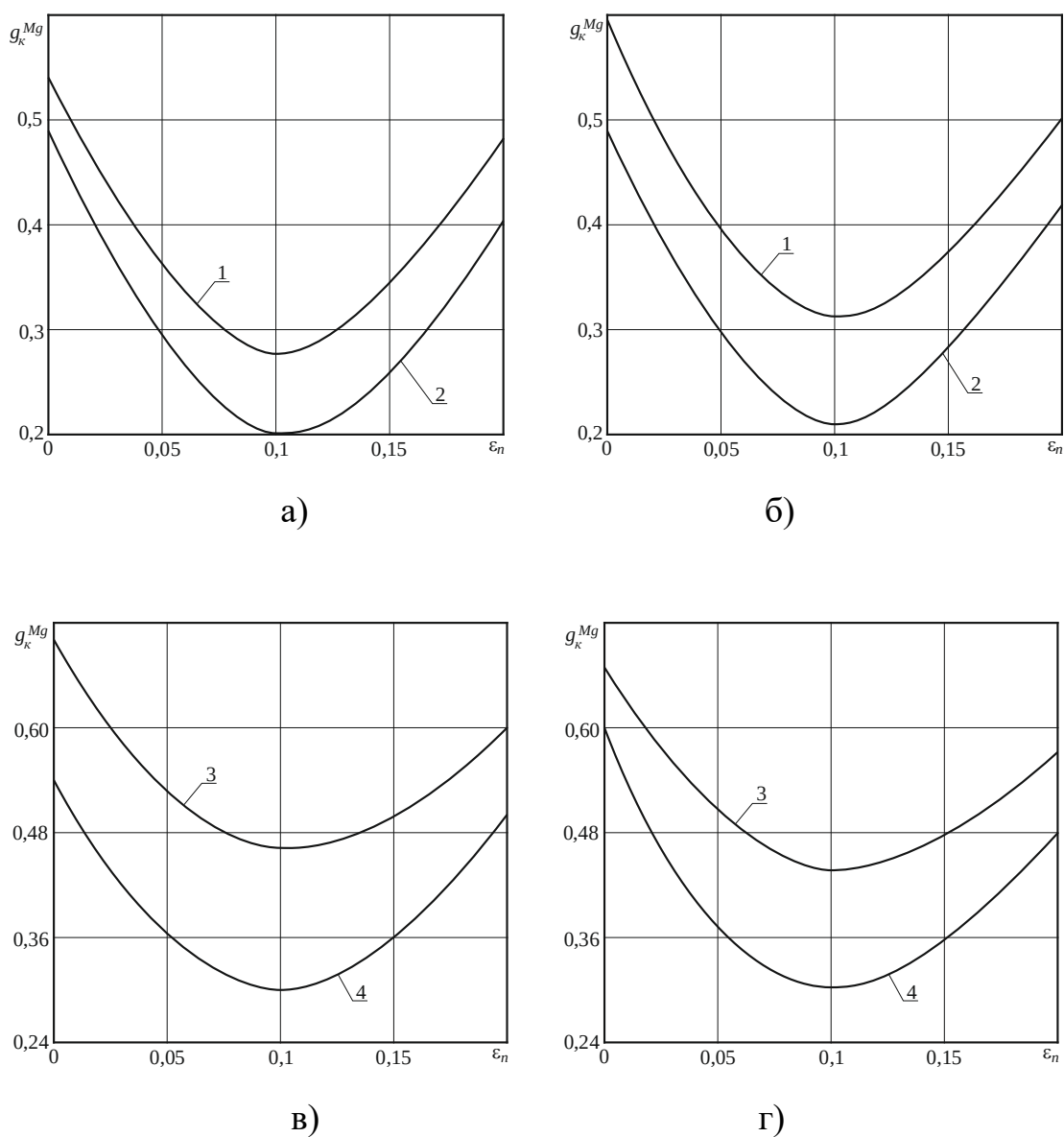
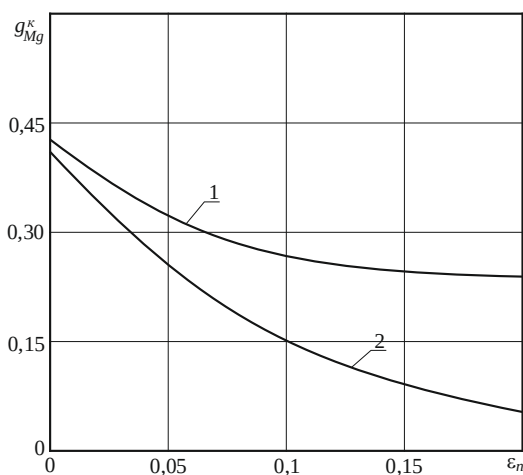
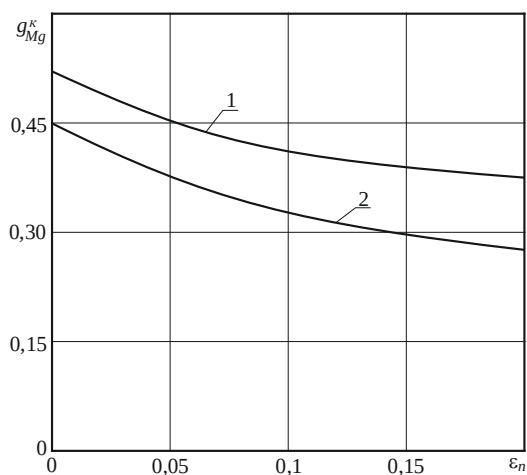


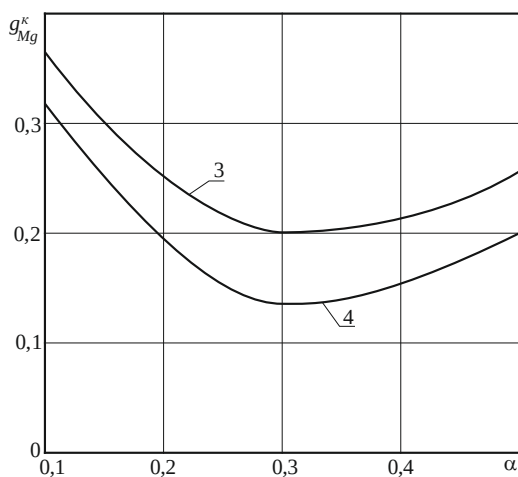
Рисунок 4.2 - Залежності відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей $Mg + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$ від величини добавки парафіну для різних значень коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 4,0$; 2 – $\alpha = 0,1$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\alpha = 4,0$, $\varepsilon_\phi = 0,07$; г) – $\alpha = 0,1$, $\varepsilon_\phi = 0,02$.



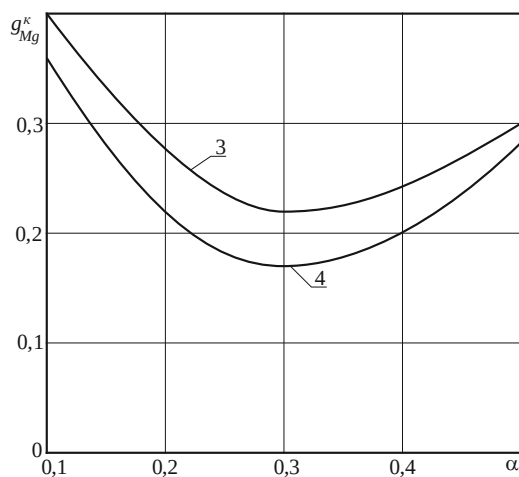
а)



б)

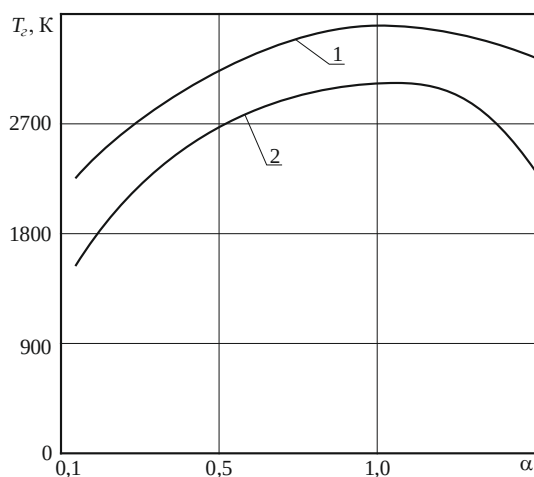


в)

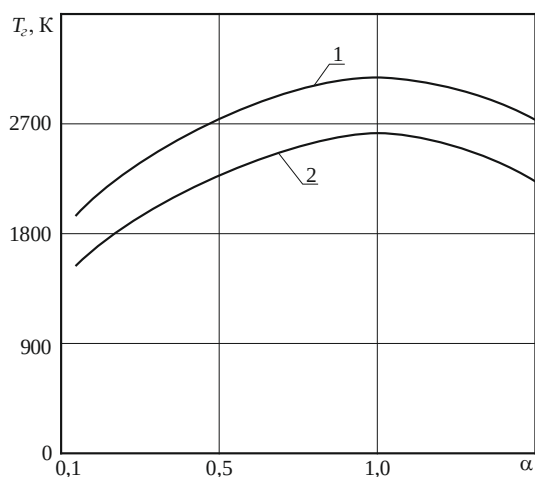


г)

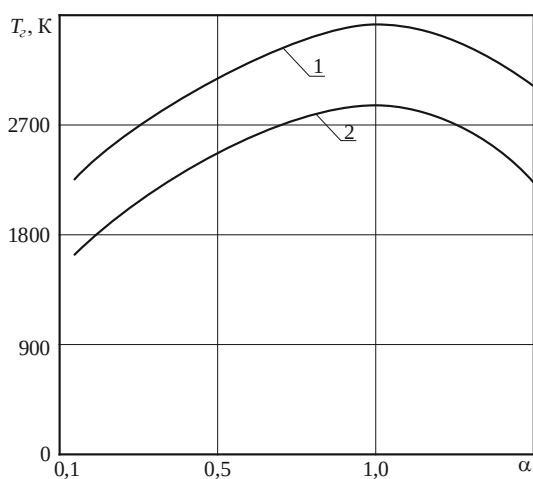
Рисунок 4.3 - Залежності відносного масового вмісту неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від величини добавки парафіну (а, б) та коефіцієнта надлишку окиснювача (в, г) для різних значень величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,1$; 2 – $\alpha = 0,6$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\varepsilon_n = 0$, $\varepsilon_\phi = 0,02$; г) – $\varepsilon_n = 0,2$, $\varepsilon_\phi = 0,02$.



а)

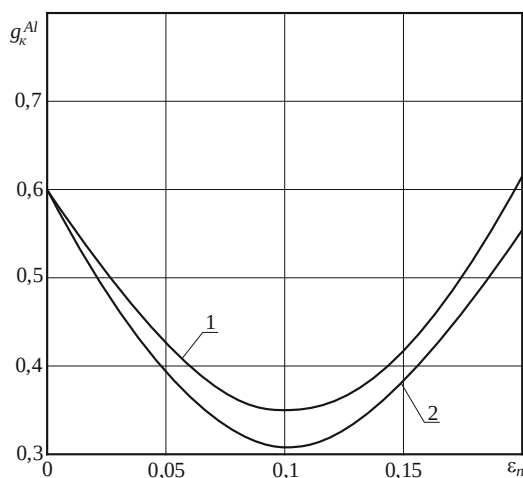


б)

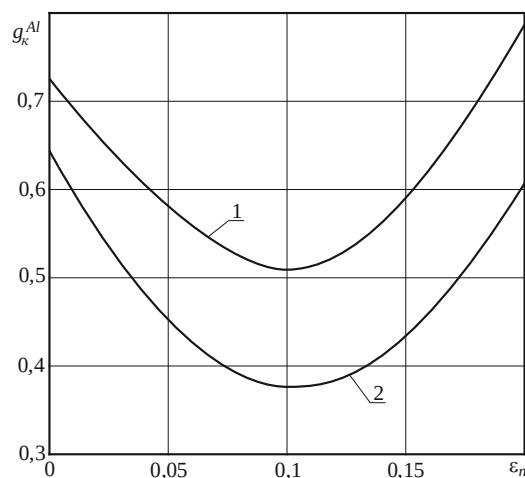


в)

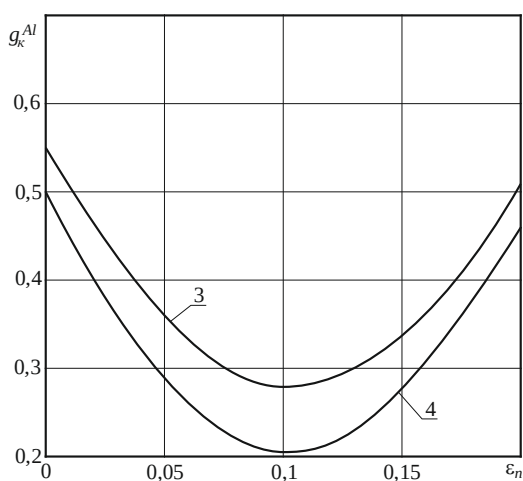
Рисунок 4.4 - Вплив зовнішнього тиску на залежність температури продуктів згоряння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнта надвишку окиснювача для різних значень величини добавки парафіну та NaF : 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0$; б) – $\varepsilon_n = 0,2$ та $\varepsilon_\phi = 0$; в) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0,06$.



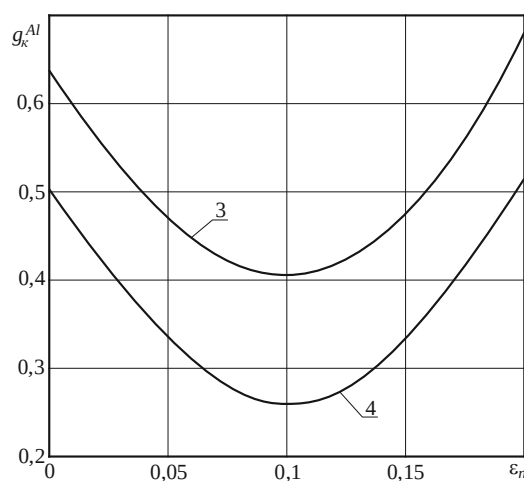
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.5 - Залежності відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від величини добавки парафіну для різних значень коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; 3 – $\alpha = 1,5$; 4 – $\alpha = 0,2$; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $\alpha = 0,2$; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $\alpha = 1,5$; в) – $\varepsilon_\phi = 0,06$, $P = 10^5$ Па; г) – $\varepsilon_\phi = 0,06$, $P = 10^7$ Па.

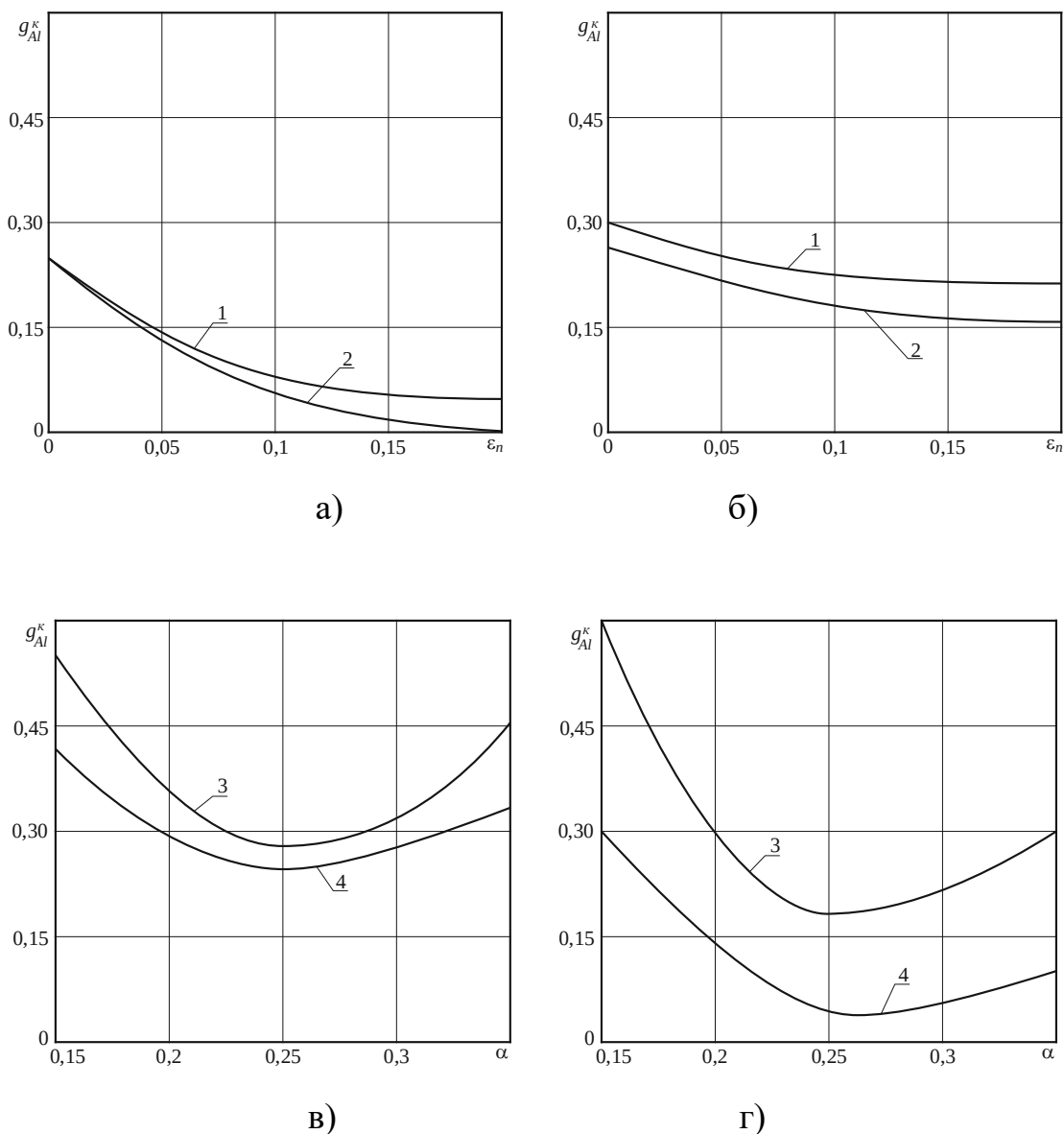


Рисунок 4.6 - Залежності відносного масового вмісту неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей $Al + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$ від величини добавки парафіну (а, б) та коефіцієнта надлишку окиснювача (в, г) для різних значень величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 0,3$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\varepsilon_n = 0$, $\varepsilon_\phi = 0,06$; г) – $\varepsilon_n = 0,2$, $\varepsilon_\phi = 0,06$.

Для отримання такої бази необхідно систематизувати вказані розрахункові дані у вигляді нескладаних статистичних моделей, зручних для практичного оцінювання.

Для розв'язання цієї задачі були використані відомі методи математичної статистики (регресійний та кореляційний аналізи) [34, 42] та стандартне програмне забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [35, 144], які дозволяють в режимах діалогу та реального часу за допомогою комп'ютерної техніки за отриманими моделями розраховувати діапазони зміни вказаних пожежонебезпечних властивостей виробів в залежності від технологічних параметрів зарядів сумішей та зовнішніх умов.

Розроблені нові статистичні моделі, які представлено у табл. 4.1, 4.2, дозволяють з відносною похибкою 5...7 % отримувати тривимірні зображення залежностей температури продуктів згоряння сумішей, відносного вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу від коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та природи добавки, тиску навколишнього середовища.

Таким чином, на стадії виготовлення виробів за допомогою розроблених статистичних моделей можна оперативно за допомогою комп'ютерної техніки шляхом регулювання технологічних параметрів сумішей (наприклад, співвідношення компонентів та їх природи) оптимізувати їх основні пожежонебезпечні властивості, що буде призводити до зниження пожежної небезпеки для навколишніх об'єктів від піротехнічних виробів, які передчасно спрацювали в умовах зовнішніх термічних дій.

4.2. Математичне моделювання процесу розвитку горіння ущільнених сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної та неорганічної речовини в умовах зовнішніх термічних впливів

Фізико-хімічні процеси, що протікають у різних зонах горіння сумішей. Проведені дослідження поведінки компонентів сумішей з порошків Mg, Al та інших, нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$ тощо), добавок органічних (парафін, стеарин) та неорганічних (NaF , BaF_2 тощо) речовин в умовах підвищених температур нагріву, притаманних процесу горіння піротехнічних сумішей на основі металевих пальних та кисневмісних окиснювачів [145, 166, 178, 180, 182, 185, 200, 267], дали змогу встановити, що процес горіння зарядів досліджуваних сумішей у середньому є стаціонарним та протікає так само, як й у випадку сумішевих порохів [30, 35, 144], у наступних просторово розділених зонах: конденсованій фазі; на поверхні горіння; газовій фазі (зоні полум'я).

Аналіз фізико-хімічних процесів, що протікає у вказаних зонах проведемо на прикладі наступних, широко використовуваних у піротехнічних виробках, сумішей: $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ та $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$.

Конденсована фаза. З даних про термічне розкладання нітрату натрію, добавок органічних та неорганічних речовин (див. розділ 1) випливає, що у пресованому зразку суміші до температури 580 K, відповідній температурі плавлення NaNO_3 , ніяких змін не відбувається. Це обумовлено тим, що хоча розглядувані органічні речовини починають плавитись вже при температурах 327...343 K, а розкладаються – при температурах 493...698 K, внаслідок малості їх вмісту у суміші (відносний масовий вміст не перевищує 0,05...0,2) внеском цих процесів у загальний тепловий баланс к-фази у першому наближенні можна знехтувати.

Що стосується досліджуваних неорганічних речовин, вони починають плавитись тільки при температурах 1268...1553 K, а розкладатись – при температурах, більших 1700...1800 K. Тому ці добавки у межах к-фази можна

вважати інертними, а їх внесок у процес горіння суміші здійснюється вже у зоні полум'я. Тому зміна температури у так званій ділянці прогріву к-фази суміші, що характеризується зміною температури від T_0 (початкова температура суміші) до T_{nl} (температура плавлення NaNO_3), описується рівнянням теплопровідності [32]:

$$\lambda_c \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} - \rho_c u c_c \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0, \quad (4.1)$$

де ξ – напрямок, який співпадає з напрямком координати x , протилежно якому розповсюджується фронт горіння по зразку суміші зі швидкістю u , м/с. При цьому у рівнянні (4.1) перший член відповідає кондуктивному потоку тепла (λ_c – коефіцієнт теплопровідності суміші, Вт/м·К), а другий (ρ_c та c_c – густина (кг/м³) та питома теплоємність (Дж/кг·К) суміші) – конвективному тепловому потоку. Інтегрування цього рівняння з врахуванням граничних умов

$$\begin{aligned} T &= T_0 \text{ при } \xi \rightarrow -\infty, \\ T &= T_{nl} \text{ при } \xi = 0, \end{aligned} \quad (4.2)$$

приводить до відомого “михельсонівського” розподілу температур [32, 34]

$$T = T_0 + (T_{nl} - T_0) e^{\frac{u\xi}{a_c^2}}, \quad (4.3)$$

де $a_c^2 = \frac{\lambda_c}{\rho_c c_c}$ – коефіцієнт температуропроводности суміші, м²/с. Товщина шару

прогріву к-фази суміші δ_1 визначається як відстань, на якій безрозмірна

температура $\frac{T - T_0}{T_n - T_0}$ змінюється у e разів.

$$\delta_1 = \frac{a_c^2}{u}. \quad (4.4)$$

Встановлено, що для розглядуваних сумішей значення параметра δ_1 (при $\alpha = 0,5 \dots 3,0$) змінюються в межах від 100...200 мкм до 3000...4000 мкм. Також показано, що розкладання NaNO_3 , парафіну та стеарину починається одразу ж після їх плавлення і з підвищенням температури помітно

інтенсифікується. З фізичної точки зору ці реакції виявляються як локальні утворення газових пухирців к-фази суміші. Як показують експериментальні дослідження по нагріванню пресованих зразків, ці нагрівання не приводять до руйнування к-фази суміші як цілого. При більш високих температурах ($T = 1100 \dots 1200$ К), відповідних значенням температур поверхні горіння T_n , відбувається вже повне розкладання окиснювача (до O_2 , N_2 та ін.) та вказаних добавок органічних речовин (до CO , CO_2 , H_2 та ін.) по наступним кінетичним рівнянням (див. розділ 1):

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = k_1 e^{-E_1/RT}, \quad (4.5)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = k_2 e^{-E_2/RT}, \quad (4.6)$$

де φ_1 , φ_2 – відносні ступені розкладання окиснювача та органічної речовини; k_1 , k_2 , E_1 , E_2 – кінетичні константи ($E_1, E_2 \gg RT$). Умова $E_1, E_2 \gg RT$ відповідає тому, що основне поглинання тепла в к-фазі, яке пов'язане з розкладанням окиснювача та добавок органічних речовин, практично повністю зосереджене у достатньо вузькому інтервалі температур $\Delta T \cong 2RT_n^2 / E_1$, що прилягає до температури поверхні горіння. Товщина цього реакційного шару набагато менше, ніж товщина прогрітого шару к-фази, і по порядку величини має вигляд

$$l_2 \cong \frac{2RT_n a_c^2}{E_1 u}. \quad (4.7)$$

У відповідності з формулою (4.7) та з врахуванням наведених вище значень δ_1 , отримуємо, що значення параметра δ_2 (при $\alpha = 0,5 \dots 3,0$) змінюються вже в межах від $10 \dots 15$ мкм до $350 \dots 450$ мкм, тобто $\delta_2 < \delta_1$ приблизно на порядок.

Таким чином, для використовуваних порошків металевго пального товщина шару прогріву к-фази набагато більше середнього розміру їх частинок (d_m), а товщина реакційного шару к-фази вже співрозмірна з розміром частинок, тобто виконуються наступні умови

$$\delta_2 \ll \delta_1, \quad \delta_1 \gg d_m, \quad \delta_2 \cong d_m. \quad (4.8)$$

Мікрофотографії структури к-фази та поверхні горіння згаслих зарядів сумішей, також поверхонь зразків на різних відстанях від неї (рис. 4.7) показує, що характер розкладання розплаву нітрату натрію на цій поверхні суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші для усього діапазону зміни відносного вмісту в ній добавок органічних ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$) та неорганічних ($\varepsilon_{\phi} = 0,02 \dots 0,1$) речовин. Так, при значному надлишку металу в суміші ($\alpha < 0,5$) нітрат натрію на поверхні горіння розкладається у вигляді окремих глобул, розмір яких певним чином корелює з середнім розміром частинок початкового порошку окиснювача. Із збільшенням же вмісту окиснювача в суміші (при $\alpha > 0,5$) фізична картина на поверхні горіння змінюється, а саме: окиснювач, що розкладається, знаходиться вже у вигляді суцільного розплавленого шару. Проведення більш детальних мікрофотографічних досліджень в діапазоні зміни $\alpha = 0,35 \dots 0,60$ показало, що при $\alpha > 0,50 \dots 0,55$ в процесі горіння суміші окиснювач розкладається у вузькому реакційному шарі к-фази поблизу поверхні горіння у вигляді суцільного розплавленого шару, а при $\alpha < 0,45 \dots 0,50$ – у вигляді окремих локальних утворень глобул; при цьому процес горіння сумішей стає нестійким та вибухонебезпечним (спостерігається різке зростання швидкості горіння (рис. 4.8а).

При $\alpha = 0,45 \dots 0,50$ спостерігається також якісна зміна характеру залежності швидкості горіння сумішей від середнього розміру частинок порошку окиснювача ($d_{ок}$), а саме: при $\alpha > 0,40 \dots 0,45$ залежність $u = f(d_{ок})$ практично відсутня.

При горінні сумішей із значним надлишком в них окиснювача ($\alpha > 3,0 \dots 3,5$) має місце помітне диспергування крапель розплаву окиснювача в зону полум'я і його розкладання в помітних кількостях в газовій фазі, що призводить також до втрати стійкості їх процесу горіння та швидкому затуханню (спостерігається різке зменшення швидкості горіння (рис. 4.8б).

Тому далі механізм горіння сумішей будемо розглядати для випадку $0,5 < \alpha < 3,0$, $\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$ та $\varepsilon_\phi = 0,02 \dots 0,1$ (рис. 4.9в).

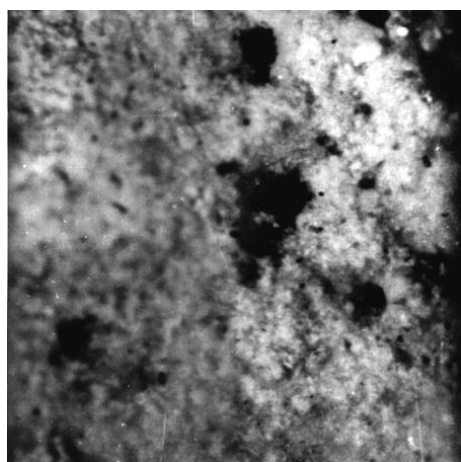
Згідно з експериментальними даними у розплаві NaNO_3 , що газифікується, разом з добавками органічних речовин, при температурах $T > 673$ К починається процес окислення частинок металу. Аналітична обробка кінетичних кривих окислення частинок металу в газоподібних продуктах розкладання розплаву окиснювача та добавок органічних речовин показує, що швидкість вказаного процесу описується наступним рівнянням (див. розділ 1):

$$\frac{d\varphi_3}{dt} = k_3 \cdot C_{O_2}^m \cdot \bar{\rho}_e^{-n} \cdot e^{-E_3/RT} \quad \text{при} \quad E_3 \gg RT, \quad (4.9)$$

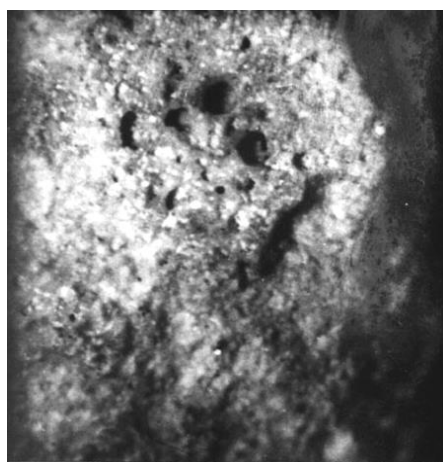
де φ_3 – ступінь окиснення металу; k_3 – передекспоненціальний множник (с^{-1}); E_3 – енергія активації (кДж/моль); C_{O_2} , $\bar{\rho}_e$ – відносний масовий вміст O_2 в газоподібних продуктах, відносна густина газового середовища (по відношенню до нормальних умов) відповідно; m , n – емпіричні константи.

При цьому з умови $E_3 \gg RT$ випливає, що інтенсивне передполум'яне окислення частинок металевого пального в газоподібних продуктах розкладання окиснювача та добавок органічних речовин також протікає у вузькому реакційному шарі к-фази, де відбувається повна газифікація окиснювача та добавок органічних речовин, тобто ступені їх розкладання $\varphi_1 = \varphi_{1n} \cong 1$, $\varphi_2 = \varphi_{2n} \cong 1$.

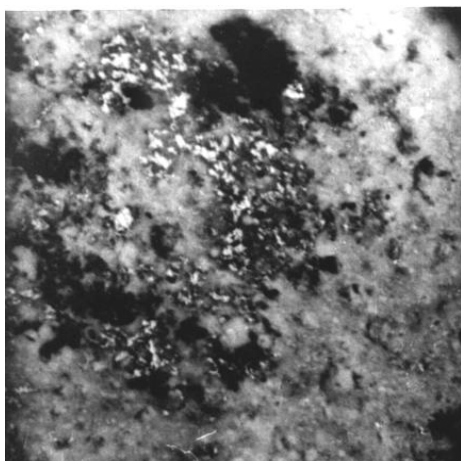
У експериментальних дослідженнях також було встановлено, що за час існування реакційного шару к-фази (у межах $10^{-1} \dots 10^{-3}$ с) згідно кінетичному рівнянню (4.9) ступінь окиснення металевого пального у к-фазі складає $\varphi_3 = \varphi_{3n} = 0,2 \dots 0,3$.



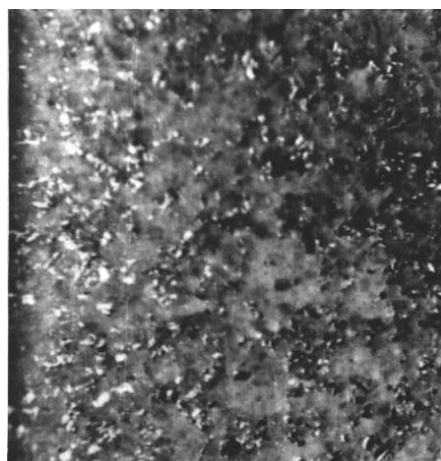
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.7 - Мікрофотографії (збільшення у 18 разів) поверхонь зрізів зі згаслих зразків сумішей ($\alpha = 0,35$; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [35, 144]: а) – поверхня горіння; б), в), г) – поверхні зрізів на відстанях 150, 300 та 450 мкм відповідно від поверхні горіння.

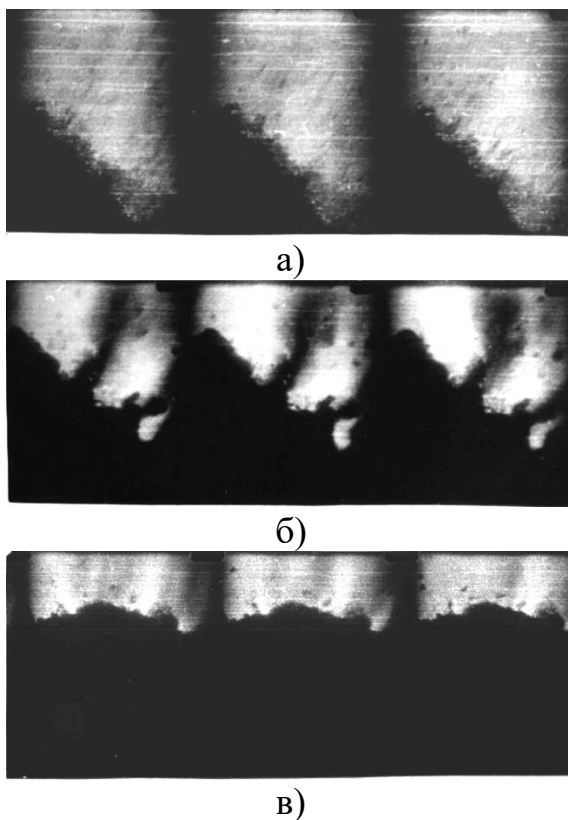


Рисунок 4.8 - Мікрокінокадри зйомки процесу горіння зразків сумішей при різних співвідношеннях компонентів ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$; $\varepsilon_{\phi} = 0,02 \dots 0,1$; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па) [35, 144]: а) – знімки для $\alpha < 0,5$ (значний надлишок металевого пального); б) – знімки для $\alpha > 3,0$ (значний надлишок окиснювача); в) – знімки для $0,5 < \alpha < 3,0$.

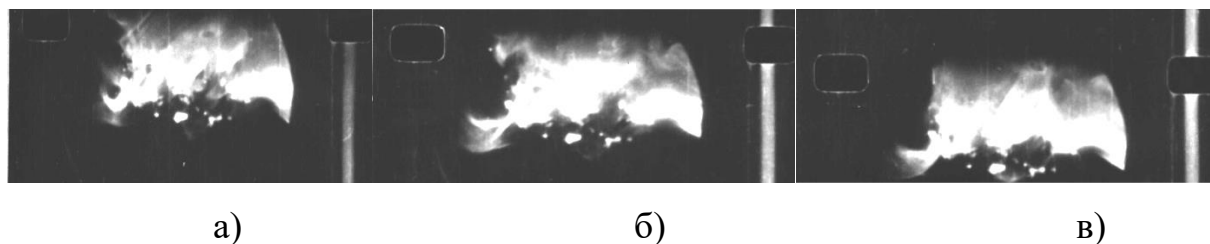


Рисунок 4.9 - Мікрокінокадри спалахування частинок металевого пального на поверхні горіння сумішей для різних співвідношень компонентів ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$; $\varepsilon_{\phi} = 0,02 \dots 0,1$; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [35, 144]: а) – знімки для $0,5 < \alpha < 1,0$ (надлишок металевого пального); б) – знімки для $\alpha = 1,0$ (стехіометрична суміш); в) – знімки для $1,0 < \alpha < 3,0$ (надлишок окиснювача).

Поверхня горіння. Мікрокінозйомка поверхні горіння сумішей показує, що спалахування частинок металевого пального відбувається одразу ж після їх виходу на поверхню горіння (рис. 4.9). При цьому межа розділу конденсованої та газової фаз характеризується суттєвою неоднорідністю залежно від співвідношення компонентів у суміші: при $0,5 < \alpha < 3,0$ – процес горіння в першому наближенні можна вважати стійким та квазістаціонарним (середня швидкість горіння на протязі усього процесу є сталою); при $\alpha < 0,5$ процес горіння стає нестійким та нестаціонарним; при $\alpha > 3,0$ спостерігаються значні пульсації та викиди значних мас окиснювача, що не розклався в процесі горіння, який швидко затухає. При цьому поверхню горіння суміші, так само як і у сумішевих порошків [30, 35], можна охарактеризувати середньою температурою T_n . Проте експериментальні дані показують, що для розглядуваних сумішей визначення вказаної температури T_n є вельми трудним. Це пов'язано з тем, що процеси, які протікають на поверхні горіння суміші (на відміну від сумішевих порошків), досить складні. Так, наприклад, детальний аналіз показав, що відмінність температур частинок металу і розплаву окиснювача та органічної речовини на поверхні горіння може досягати значень 500...600 К. Більш того, навіть частинки порошку металу на поверхні горіння мають різні температури через нерівність поверхні горіння і різні гідродинамічні і фізичні умови навколо окремих частинок. Ці особливості поверхні горіння і затрудняють точне визначення T_n , тому про експериментально вимірювану T_n , як про деяку середню величину для всієї поверхні горіння, можна говорити лише приблизно. Проведені термопарні вимірювання T_n дозволили встановити характер її залежності від різних чинників. Так при збільшенні α від 0,5 до 2,0 T_n монотонно зменшується від 1200 К до 1080 К ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па). При цьому для стехіометричної суміші у області зміни тиску від 10^5 Па до 10^7 Па T_n монотонно зростає від 1100 К до 1350 К ($T_0 = 293$ К).

Представимо тепер експериментальні дані про швидкість горіння суміші та про T_n на одному графіку у координатах $T_n - u$ (рис. 4.10). З рис. 4.10 видно, що можна говорити про єдину залежність $u = f(T_n)$. Математично цей факт

записується наступним чином [32]. Для існування однозначного зв'язку $u = f(T_n)$ необхідно, щоб функції $u(\alpha, P)$ та $T_n(\alpha, P)$ мали якобіан

$$I = \frac{\partial(u, T_n)}{\partial(\alpha, P)} = \left(\frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T_n}{\partial P} \right)_\alpha - \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_\alpha \cdot \left(\frac{\partial T_n}{\partial \alpha} \right)_P, \quad (4.10)$$

що дорівнює нулю. Виходячи з експериментальних даних [35], отримуємо що $I = 2,7 \cdot 10^{-8}$ м·К/Па·с, тобто хоча значення якобіана достатньо мале, все ж таки дещо відрізняється від нуля. При цьому, невисока точність вимірювання T_n призводить до ще більших помилок у її похідних, і стає зрозумілим, що по експериментальним даним не можна встановити рівність якобіана нулю.

З даних мікрокінозйомки поверхні горіння сумішей також витікає, що практично усі частинки металу, що спалахнули на ній, виносяться у зону полум'я, де відбувається їх згоряння.

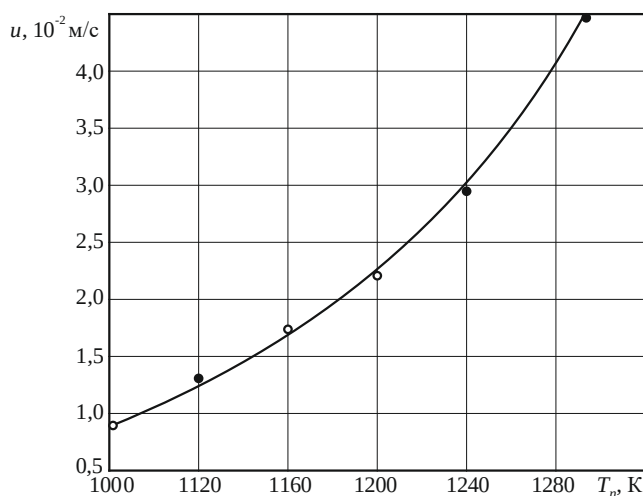


Рисунок 4.10 - Залежність швидкості горіння суміші від температури поверхні горіння ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К):
○ – $P = 10^5$ Па, ● – $\alpha = 1,0$.

Газова фаза (зона полум'я). Дисперговані з поверхні горіння частинки металевого пального у г-фазі згоряють у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок органічних та неорганічних речовин (у потоці O_2 – початкова стадія розкладання окиснювача; у потоці $O_2 + N_2$ з

добавкою $\text{CO} + \text{CO}_2$ та пари води – розкладання окиснювача при температурах поверхні горіння з врахуванням розкладання добавок).

З даних, представлених на рис. 4.11 – 4.13 випливає, що частинки металів, які диспергують з неї, згоряють у потоці газоподібних продуктів розкладання по дифузійному механізму з утворенням практично сферичних зон свічення, де відбуваються екзотермічні реакції взаємодії парів металу, що дифундують, з окиснювачем навколишнього газоподібного середовища. При цьому для крупних частинок металу ($d_m > 200\ldots 300$ мкм) процес горіння стає несиметричним та порушується його квазістаціонарність, а для дрібних частинок ($d_m < 50\ldots 70$ мкм) спостерігається в деяких випадках їх розпад (фрагментація) на більш дрібні частинки, що горять. Поява у газоподібних продуктах розкладання окиснювача невеликих кількостей CO та CO_2 (не більше 4...9 %), що є результатом розкладання органічних речовин, призводить до скорочення зон свічення, зменшення швидкості горіння частинок і, в цілому, до підвищення стабільності усього процесу горіння. Слід зазначити, що присутність у навколишньому середовищі навіть невеликих кількостей парів води різко прискорює їх процес горіння, який закінчується вибуховим руйнуванням частинок металів.

В результаті підвищення температури продуктів згорання виникає тепловий потік, направлений до поверхні горіння. Область підвищення температури продуктів згорання є зоною тепловиділення у г-фазі. Межі цієї зони дещо відрізняються від меж області горіння частинок металу. Зона тепловиділення характеризується термічною нерівноважністю компонентів. Наявність високотемпературних компонентів в потоці зони тепловиділення, оптична непрозорість цього потоку внаслідок інтенсивного випромінювання частинок оксидів металів також, як й при вимірюванні T_n , вкрай ускладнюють вимірювання температури по довжині зони тепловиділення, наприклад, максимальної температури в кінці зони тепловиділення T_2 . Для точного визначення складових теплових потоків (кондуктивного q_k та радіаційного q_R), що поступають на поверхню горіння суміші, необхідно розв'язати систему

рівнянь, що описують основні процеси, які протікають в зоні тепловиділення, яка є областю течії газосуспензії, що складається з газоподібних продуктів розкладання суміші частинок металу, що горять, та твердих продуктів їх згорання, яка складається з п'яти суттєво нелінійний рівнянь, які до того ж зв'язані між собою. Точне розв'язання такої системи вельми складно навіть за допомогою сучасних ПК. До того ж є ще одна принципова складність інтегрування вказаної системи рівнянь. Вона полягає в тому, що багато процесів в зоні тепловиділення абсолютно не вивчені не тільки кількісно, але і якісно. Це відноситься, наприклад, до процесу коагуляції частинок у факелі полум'я, а також до їх фрагментації. Тому на даному етапі розвитку моделювання процесу горіння розглядуваних сумішей вказані теплові потоки з газової фази можна оцінити лише наближено.

Наприклад, оцінку кондуктивного теплового потоку можна провести, як й у випадку сумішевих порохів [30, 35] за наступною наближеною формулою:

$$q_k \cong \bar{\lambda}_z \frac{T_{max} - T_n}{\delta_3}, \quad (4.11)$$

де T_{max} – максимальне значення температури газу у зоні тепловиділення полум'я, К; δ_3 – товщина зони тепловиділення, м; $\bar{\lambda}_z$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі $\bar{T} = (T_{max} + T_n) / 2$. Для стехіометричних сумішей з $d_m < 150 \dots 200$ мкм згідно експериментальним даним ($T_{max} = 2500$ К; $T_n = 1100$ К; $\delta_3 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м; $\bar{\lambda}_z = 0,54$ Вт/м·К [35], маємо $q_k = 3,8 \cdot 10^6$ Вт/м².

Оцінку радіаційного теплового потоку проведемо у припущенні, що частинки оксидів металів, що випромінюють, мають однакову температуру T_{max} ; випромінювання відбувається по закону абсолютно чорного тіла; ступінь чорноти полум'я дорівнює одиниці; вплив заповищеності газового потоку, що відтікає та шорсткості поверхні горіння, а також взаємний вплив частинок, що випромінюють відсутні.

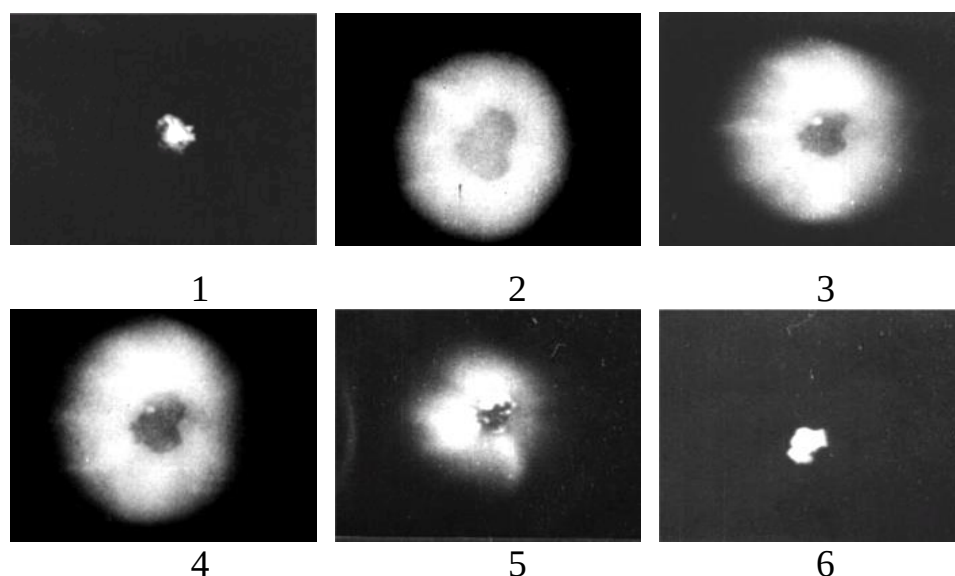


Рисунок 4.11 - Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металевого пального у середовищі газоподібних продуктів розкладання окиснювача ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [35, 144]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150 \dots 200$ мкм, що згоряють у газовому потоці, який складається з 65 % $O_2 + 35$ % N_2 .

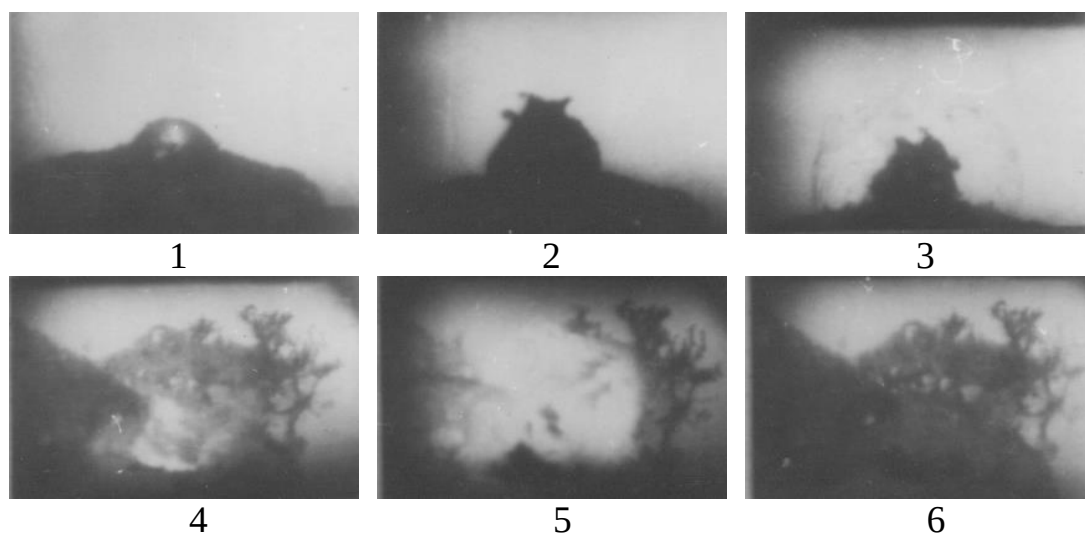


Рисунок 4.12 - Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металевого пального у газоподібному потоці продуктів розкладання окиснювача у присутності пари води ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [35, 144]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150 \dots 200$ мкм, що згоряють у потоці 65 % $O_2 + 30$ % $N_2 + 5$ % H_2O .

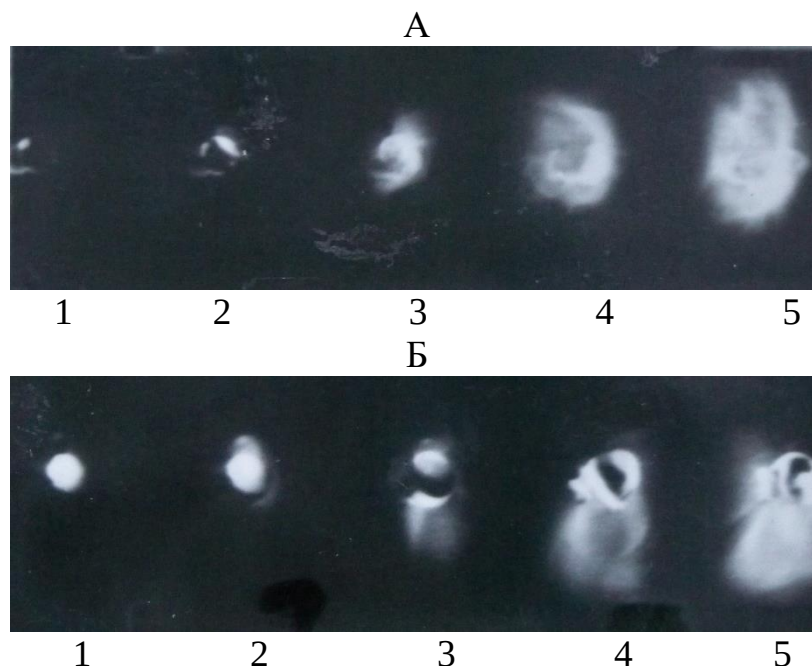


Рисунок 4.13 - Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металів у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача у присутності добавок CO та CO₂ ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [35, 144]: А – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150...200$ мкм, що згоряють у потоці 60 % O₂ + 35 % N₂ + 5 % (CO + CO₂); Б – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150...200$ мкм, що згоряють у потоці 60 % O₂ + 30 % N₂ + 10 % (CO + CO₂).

При вказаних припущеннях радіаційний тепловий потік можна оцінити по відомій формулі [32, 34]:

$$q_R = \sigma(T_{max}^4 - T_n^4), \quad (4.12)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана.

Для стехіометричних сумішей та отриманих експериментальних даних у відповідності з формулою (4.12) отримуємо, що $q_R \ll q_k$ (більше, ніж у 4...5 разів). У дійсності, радіаційний тепловий потік з зони полум'я при горінні сумішей значно менший, оскільки формула (4.12) дає завищенні значення q_k (оцінка зверху).

Математична модель процесу горіння сумішей металеве паливе + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної та неорганічної речовини в

умовах зовнішніх термічних впливів (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски). Проведений аналіз експериментальних відомостей про фізико-хімічні процеси, що протікають при горінні розглядуваних сумішей (суміші з $0,5 < \alpha < 3,0$) дозволяє встановити механізм їх горіння аналогічний механізму горіння інших піротехнічних сумішей [65, 97, 188] згідно якому процес перетворення вихідної суміші в продукти згорання в першому наближенні є стаціонарним, одновимірним і протікає у наступних трьох найхарактерніших зонах (рис. 4.14). Зона I – конденсована фаза (к-фаза) вихідної суміші, що складається з прогрітого шару, де можна знехтувати хімічними перетвореннями, та реакційного шару, у якому тверда суміш перетворюється у газ, що містить частинки металу. В межах цього шару відбувається розкладання окиснювача та добавок органічної речовини у вигляді розплавленого шару зі значним поглинанням тепла; при цьому добавки неорганічних речовин розглядаються як інертні. Також відбувається енергійне окиснення частинок металу у продуктах розкладання. Зона II – поверхня горіння суміші, на якій відбувається повне розкладання окиснювача та добавок органічних речовин, а також спалахування частинок металу. Поверхня горіння визначається як площина, на якій тверда суміш втрачає властивості суцільного конденсованого середовища та характеризується середньою температурою T_n . Частинки металу, що спалахнули, потім переносяться потоком продуктів розкладання у зону полум'я. Зона III – газова фаза (г-фаза – зона тепловиділення у полум'ї), у якій дисперговані частинки металу згоряють у дифузійному режимі у потоці продуктів розкладання окиснювача та добавок органічних речовин, утворюючи продукти згорання з температурою T_z . Тепло, що виділяється, шляхом теплопровідності і радіації передається в к-фазу.

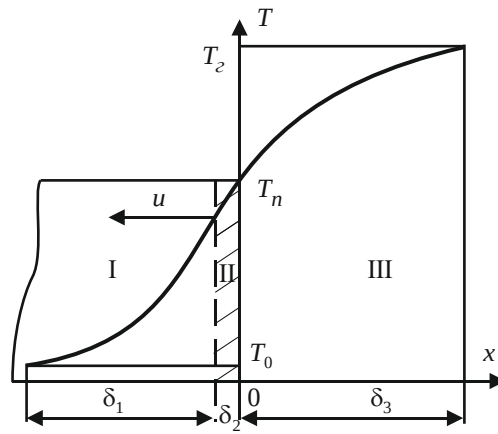


Рисунок 4.14 - Загальна схема розподілу температури поблизу поверхні горіння зразка суміші: T_0 , T_n та T_2 – початкова температура, температура поверхні горіння та температура продуктів згоряння суміші відповідно, К; u – швидкість горіння суміші, м/с; δ_1 , δ_2 та δ_3 – товщини прогрітого та реакційного шарів у к-фазі та зони тепловиділення у полум’ї відповідно.

При вказаних вище основних припущеннях про механізм горіння розглядуваних сумішей, а також в припущенні відсутності тепловтрат в навколишнє середовище і зовнішніх сил, радіаційного теплового потоку з зони полум’я розповсюдження фронту реакції горіння у к-фазі вихідної суміші можна описати наступною відомою у теорії горіння конденсованих металізованих сумішей [35, 144] системою рівнянь

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda_c \frac{dT}{dx} \right) - \rho_c c_c \frac{dT}{dx} - \frac{H_{ок} \rho_c \alpha}{1 + l_c \alpha} u \frac{d\phi_1}{dx} - H_n \rho_c u \varepsilon_n \frac{d\phi_2}{dx} + \frac{H_m \rho_c}{1 + l_c \alpha} u \frac{d\phi_3}{dx} = 0; \quad (4.13)$$

$$u \frac{d\phi_1}{dx} = k_1 e^{-E_1/(RT)}; \quad (4.14)$$

$$u \frac{d\phi_2}{dx} = k_2 e^{-E_2/(RT)}; \quad (4.15)$$

$$u \frac{d\phi_3}{dx} = \frac{k_3 \cdot C_{O_2}^m}{\bar{\rho}_2^n} \cdot e^{-E_3/(RT)} \quad (4.16)$$

з граничними умовами:

$$T = T_0, \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0 \text{ при } x \rightarrow -\infty; \quad (4.17)$$

$$T = T_n, \varphi_1 = \varphi_{1n}, \varphi_2 = \varphi_{2n}, \varphi_3 = \varphi_{3n}; \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = q_k \text{ при } x = 0. \quad (4.18)$$

Тут ρ_c , c_c , λ_c – густина (кг/м³), питома теплоємність (Дж/кг·К) і коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) суміші; $H_{ок}$, H_n , H_m – теплові ефекти реакцій розкладання окиснювача та органічної речовини, окиснення частинок металевго пального (Дж/кг); φ_i , k_i та E_i ($i = \overline{1,3}$) – відносні ступені розкладання окиснювача та органічної речовини, окиснення металевго пального (по масі) та їх кінетичні константи (с⁻¹, кДж/моль) відповідно; l_c – стехіометричний коефіцієнт суміші.

Щоб отримати вирази для визначення швидкості горіння, систему рівнянь (4.13) – (4.16) зручно звести до одного рівняння.

Проінтегрувавши рівняння (4.13) від $-\infty$ до x , отримаємо

$$\lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = \rho_c c_c u (T - T_0) - H_m \rho_c \frac{u}{1 + l_c \alpha} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right). \quad (4.19)$$

Помножимо рівняння (4.14) на $\frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m}$, а рівняння (4.15) на $\frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m}$,

потім віднімемо їх з рівняння (4.16):

$$\begin{aligned} & u \frac{d}{dx} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right) = \\ & = \frac{k_3 C_{O_2}^m}{\rho_c^n} e^{-E_3/(RT)} - \frac{k_1 H_{ок} l_c \alpha}{H_m} e^{-E_1/(RT)} - \frac{k_2 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} e^{-E_2/(RT)}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Розділимо (4.20) на (4.19):

$$\frac{u}{\lambda_c} \cdot \frac{d}{dT} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right) =$$

$$= \frac{\frac{k_3 \cdot C_{O_2}^m}{\bar{\rho}_2^n} \cdot e^{-E_3/(RT)} - \frac{k_1 H_{ок} l_c \alpha}{H_m} e^{-E_1/(RT)} - \frac{k_2 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} e^{-E_2/(RT)}}{\rho_c c_c u (T - T_0) - \frac{H_m \rho_c u}{1 + l_c \alpha} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right)}. \quad (4.21)$$

Для випадку $E_i \gg RT$ ($i = \overline{1,3}$) розглядувані реакції розкладання окиснювача та добавок органічних речовин з утворенням газоподібних продуктів та окислення в них частинок металу протікають, в основному, у вузькому реакційному шарі к-фази, що прилягає до поверхні горіння суміші, тобто практично при температурі T_n . Тоді згідно відомому «методу розкладання експоненти» [35]:

$$\frac{E_i}{RT} = \frac{E_i}{R(T_n + \Delta T)} = \frac{E_i}{RT_n} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_n}} \cong \frac{E_i}{RT_n} - \frac{E_i}{RT_n^2} \Delta T, \quad (4.22)$$

де $\Delta T = T - T_n$.

Тоді отримуємо, що

$$e^{-E_i/(RT)} \cong e^{E_i/(RT_n)} \cdot e^{E_i \cdot (T_n - T)/(RT_n^2)}. \quad (4.23)$$

Підставляючи у (3.180) у (3.178) та враховуючи граничні умови

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \text{ при } T = T_0; \quad (4.24)$$

$$\varphi_1 = \varphi_{1n}, \varphi_2 = \varphi_{2n}, \varphi_3 = \varphi_{3n} \text{ при } T = T_n. \quad (4.25)$$

отримуємо

$$\begin{aligned} & u^2 \left[\rho_c c_c (T_n - T_0) \left(\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{H_m \rho_c}{2(1 + l_c \alpha)} \left(\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} \right)^2 \right] = \\ & = \frac{\lambda_c k_3 C_{O_2}^m \cdot RT_n^2}{\bar{\rho}_2^n E_3} e^{-E_3/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\lambda_c k_1 R T_n^2 H_{ок} l_c \alpha}{E_2 H_m} \cdot e^{-E_2/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\
& - \frac{\lambda_c k_1 H_n \varepsilon_n R T_n^2 (1 + l_c \alpha)}{E_1 H_m} \cdot e^{-E_1/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right]. \quad (4.26)
\end{aligned}$$

При $x = 0$ з рівняння (4.19) отримуємо, що

$$\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} = \frac{(1 + l_c \alpha)(\rho_c c_u (T_n - T_0) - q_k)}{H_m \rho_c u}. \quad (4.27)$$

Підставляючи (4.27) у (4.26), отримуємо для швидкості горіння отримуємо наступне рівняння:

$$\begin{aligned}
& (\rho_c c_u (T_n - T_0) - q_k) q_k = \frac{\rho_c k_3 \lambda_c H_m C_{O_2}^m R T_n^2}{E_3 \rho_c^n (1 + l_c \alpha)} e^{-E_3/(RT_n)} \cdot \\
& \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \frac{\rho_c k_2 \lambda_c H_{ок} l_c \alpha R T_n^2}{E_2 (1 + l_c \alpha)} e^{-E_2/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\
& - \frac{\rho_c k_1 \lambda_c H_n \varepsilon_n R T_n^2}{E_1} e^{-E_1/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right]. \quad (4.28)
\end{aligned}$$

Далі, з отриманого спрощеного рівняння (4.28) випливає, що для розрахунку швидкості горіння сумішей необхідно знати параметри T_n , q_n , q_k , q_R .

Визначення T_n . Експериментальне визначення T_n існуючими методами є складним та достатньо наближеним [35, 144], а дослідження, які присвячені аналітичному визначенню T_n , в теперішній час обмежені. Тому, використовуючи систематизовані дані про кінетику термічного розкладання окиснювача та добавок органічних речовин при температурах, властивих реакційній зоні к-фази суміші, величину T_n можна визначити, виходячи з припущення про те, що при $T = T_n$ відбувається повне розкладання окиснювача

та органічних речовин, а ступінь окиснення металевих пальних φ_3 за час існування реакційного шару к-фази при горінні розглядуваних сумішей [35, 144] лежить у межах 0,2...0,3. Таким чином, з (4.26) при $\varphi_{1n} = \varphi_{2n} \cong 1$ та $\varphi_{3n} = \varphi^*$ (наприклад, $\varphi^* \cong 0,25$) для визначення T_n отримуємо наступне рівняння:

$$\begin{aligned} & \frac{u^2}{\lambda_c R T_n^2} \left\{ \rho_c c_c (T_n - T_0) \left[\varphi_3^* - \frac{H_{ок} l_c \alpha + H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \right] - \frac{H_m \rho_c}{2(1 + l_c \cdot \alpha)} \right. \\ & \quad \cdot \left. \left[\varphi_3^* - \frac{H_{ок} l_c \alpha + H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \right]^2 \right\} = \\ & = \frac{k_3 C_{O_2}^m}{E_3 \bar{\rho}_c^n} e^{-E_3/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \frac{k_2 H_{ок} l_c \alpha}{E_2 H_m} \cdot e^{-E_2/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\ & \quad - \frac{k_1 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha) R T_n^2}{E_1 H_m} e^{-E_1/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1(T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right]. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Рівняння (4.28), (4.29) замикають вихідну систему рівнянь для розрахунку швидкості та температури поверхні горіння сумішей.

Визначення q_k . Для наближеного аналітичного визначення q_k скористаємося відомим «методом теплового потоку» [30, 35], а саме: істинне значення теплового потоку із зони тепловиділення г-фази замінимо його середнім значенням для цієї зони:

$$q_k = \lambda_c \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = \bar{\lambda}_c \frac{T_c - T_n}{\Delta x}, \quad (4.30)$$

де $\bar{\lambda}_c$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі $\bar{T} = (T_c + T_n)/2$; Δx – відстань від поверхні горіння до площини, на якій досягається температура T_c (температура T_c і відповідний їй склад продуктів згорання знаходяться в результаті термодинамічних розрахунків [145, 185]). При цьому величина Δx знаходиться з рівняння руху сферичної частинки металу радіусом r :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\bar{\rho}_e}{\rho_m} \cdot \frac{\bar{c}_x}{r} (V - \dot{x})^2, \quad (4.31)$$

де $\bar{\rho}_e$ – густина газового потоку при температурі $\bar{T}$; $\bar{c}_x$ – коефіцієнт опору частинки, в кінцевий вираз якого входять параметри газового потоку при температурі $\bar{T}$; V – швидкість газового потоку.

Експериментальним шляхом було встановлено збіг коефіцієнта опору частинок сферичній формі металу, що горять і не горять при значеннях критерію Рейнольдса $Re < 10^3$. Під критерієм Рейнольдса тут розуміється відношення $Re = \frac{2r(V - \dot{x})}{\bar{\nu}_e}$, де $\bar{\nu}_e$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу при температурі $\bar{T}$. Тому у вказаному діапазоні зміни критерію Рейнольдса для коефіцієнта опору частинки металу можна брати його значення для сферичної частинки, що не горить.

Експериментальні дані про швидкість відтоку газоподібних продуктів розкладання показують, що швидкість їх відносного руху в межах зони тепловиділення γ -фази складає $V_n = 1 \dots 10$ м/с. Це, у свою чергу, дає наступний діапазон зміни числа Рейнольдса $0,4 \leq Re \leq 850$ (для $P = 10^5 \dots 10^7$ Па).

У зв'язку з вищевикладеним приймемо для коефіцієнта опору частинки металу наступне його значення для сферичної частинки, що не горить:

$$\bar{c}_x = \pi(0,128 + 12,8 / Re), \quad (4.32)$$

яке добре апроксимує експериментальну залежність $\bar{c}_x = f(Re)$ [34, 42] в цікавому для нас діапазоні зміни критерію Рейнольдса.

Підставивши $\bar{c}_x$ з (4.32) у (4.31), отримаємо

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0,15 \frac{\bar{\rho}_e (V - \dot{x})^2}{\rho_m r} + 7,52 \frac{\bar{\rho}_e \bar{\nu}_e (V - \dot{x})}{\rho_m r^2}. \quad (4.33)$$

Враховуючи, що згідно експериментальним даним про швидкість відтоку газоподібних продуктів в межах зони тепловиділення полум'я $V \gg \dot{x}$ та практично не змінюється по її довжині (не більше 3 ... 4% від значення при $T = T_n$), рівняння (4.33) можна переписати у вигляді

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0,15 \frac{\bar{\rho}_z V_n^2}{\rho_m r} + 7,52 \frac{\bar{\rho}_z \bar{v}_z V_n}{\rho_m r^2}. \quad (4.34)$$

Проінтегрувавши рівняння (4.34) з врахуванням початкових умов на поверхні горіння (при $t = 0$; $x = 0$, $\dot{x} = u$), знайдемо залежність зсуву частинки від часу:

$$\Delta x = u \tau_z + 0,15 \frac{\bar{\rho}_z V_n^2}{\rho_m} \int_0^{\tau_z} \left[\int_0^t \frac{dt}{r(t)} \right] dt + 7,52 \frac{\bar{\rho}_z \bar{v}_z V_n}{\rho_m} \int_0^{\tau_z} \left[\int_0^t \frac{dt}{r^2(t)} \right] dt, \quad (4.35)$$

де τ_z – час горіння частинки металу при зміні її радіусу від $r_0 = \frac{d_m}{2}$ до $r_k = \frac{d_k}{2}$

(r_k (d_k) – радіус (діаметр) частинки металу в кінці зони тепловиділення полум'я).

Для знаходження τ_z скористаємося відомим рівнянням [35, 136]:

$$\left| \frac{dr}{dt} \right| = \frac{1}{2 \rho_m r} \cdot \left(\frac{\bar{\lambda}_z}{\bar{c}_p} \right) \cdot \bar{Nu} \cdot \ln \bar{\eta}, \quad (4.36)$$

$$\text{де } \bar{\eta} = \frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \left(\frac{\bar{c}_p}{L} \right) \cdot (\bar{T} - T_k)}{\left(1 + \frac{m_{ок}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}}, \quad (4.37)$$

$$\bar{Nu} = 2 \left[1 - 0,08 \left(2r \cdot V_n / \bar{v}_z \right)^{2/3} \right], \quad (4.38)$$

$m_{ок}$ – відносна концентрація кисню в газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та органічних речовин (згідно експериментальним даним по відтоку газоподібних продуктів [35, 144] значення $m_{ок}$ вважається рівною її значенню при повному розкладанні окиснювача та органічних речовин); γ^* – відношення масового потоку кисню до масового потоку пари металу; L , T_k – прихована теплота випаровування та температура кипіння металу; $\bar{\lambda}_z$, $\bar{c}_p$, $\bar{v}_z$ – параметри газового потоку, які беруться при середній температурі $\bar{T} = \frac{T_n + T_z}{2}$. Коефіцієнти $\bar{\lambda}_z$, $\bar{c}_p$, $\bar{v}_z$ можна представити

у вигляді ($T_0^* = 293$ К, $P_a = 10^5$ Па та $\lambda_z^0, c_P^0, \nu_z^0$ – значення параметрів при T_0^* та P_a [47]:

$$\bar{\lambda}_z \approx \lambda_z^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right)^{1/2}, \quad (4.39)$$

$$\bar{c}_P \approx c_P^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right), \quad (4.40)$$

$$\bar{\nu}_z \approx \nu_z^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{P_a}{P} \right), \quad (4.41)$$

Підставляючи вирази (4.37) – (4.41) у (4.36), отримуємо наступне рівняння для швидкості горіння частинки металу

$$\begin{aligned} \left| \frac{dr}{dt} \right| &= \frac{\lambda_z^0}{\rho_m \cdot r \cdot c_P^0} \cdot \left(\frac{2T_0^*}{T_n + T_z} \right)^{1/2} \cdot \\ &\cdot \left[1 - 0,16 \cdot \frac{T_0^*}{T_n + T_z} \cdot \left(\frac{2r \cdot \rho_c \cdot u \cdot l_c \cdot \alpha \cdot T_n}{\nu_z^0 \cdot \rho_z^0 (1 + l_c \cdot \alpha) \cdot T_0^*} \right)^{2/3} \right] \cdot \\ &\cdot \ln \left[\frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \frac{c_P^0}{L} \cdot \frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \cdot \left(\frac{T_n + T_z}{2} - T_\kappa \right)}{\left(1 + \frac{m_{ок}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}} \right]. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Проінтегрувавши рівняння (4.42) з врахуванням наступних початкових та кінцевих умов:

$$r|_{t=0} = \frac{d_m}{2}, \quad (4.43)$$

$$r|_{t=\tau_z} = \frac{d_\kappa}{2}, \quad (4.44)$$

отримаємо

$$\tau_z = \frac{3}{4a \cdot b^2} \cdot \left\{ 2 \left[\left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} - \left(\frac{d_\kappa}{2} \right)^{2/3} \right] + b \left[\left(\frac{d_m}{2} \right)^{4/3} - \left(\frac{d_\kappa}{2} \right)^{4/3} \right] - \right.$$

$$-\frac{2}{b} \cdot \ln \left[\frac{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3}}{1 - b \left(\frac{d_k}{2} \right)^{2/3}} \right], \quad (4.45)$$

де a, b мають наступний вигляд:

$$a = \frac{\lambda_z^0}{\rho_m \cdot c_P^0} \cdot \left(\frac{2T_0^*}{T_n + T_z} \right)^{1/2} \cdot \ln \left[\frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \frac{c_P^0}{L} \cdot \frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \cdot \left(\frac{T_n + T_z}{2} - T_k \right)}{\left(1 + \frac{m_{ок}^*}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}} \right]; \quad (4.46)$$

$$b = 0,16 \cdot \frac{T_0^*}{T_n + T_z} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c \cdot u \cdot l_c \cdot \alpha \cdot T_n}{v_z^0 \cdot \rho_z^0 (1 + l_c \cdot \alpha) \cdot T_0^*} \right)^{2/3}. \quad (4.47)$$

Величину d_k визначимо через відносний масовий вміст неокисленого металу в продуктах згорання суміші [145, 185]:

$$g_{me}^k = \frac{P_{me}^k}{P_{me}^0 + P_{ок}} = \frac{P_{me}^k}{(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot P_{me}^0}, \quad (4.48)$$

де P_{me}^k – масовий вміст неокисленого металевго пального в продуктах згорання; $P_{me}^0, P_{ок}$ – масовий вміст у вихідній суміші відповідно металевго пального та окиснювача.

Далі (4.48) можна переписати у вигляді

$$g_{me}^k = \frac{1}{1 + l_c \cdot \alpha} \cdot \left(\frac{d_k}{d_m} \right)^3, \quad (4.49)$$

Звідси

$$d_k = d_m \left[(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot g_{me}^k \right]^{1/3}. \quad (4.50)$$

Підставляючи (4.50) у (4.45), остаточно, отримуємо наступний вираз для τ_z :

$$\tau_z = \frac{3}{4a \cdot b^2}.$$

$$\cdot \left\{ 2 \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} \left[1 - (1 + l_c \cdot \alpha)^{2/9} (g_{me}^{\kappa})^{2/9} \right] + b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{4/3} \left[1 - (1 + l_c \cdot \alpha)^{4/9} (g_{me}^{\kappa})^{4/9} \right] - \right. \\ \left. - \frac{2}{b} \cdot \ln \left[\frac{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3}}{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} \cdot (1 + l_c \cdot \alpha)^{2/9} (g_{me}^{\kappa})^{2/9}} \right] \right\}. \quad (4.51)$$

Проведені розрахунки по формулам (4.30), (4.35), (4.50) та (4.51) з залученням усіх необхідних даних по сумішам та їх компонентам [11, 12, 35, 47, 144, 145] показують, що тепловий потік q_k найбільш сильно залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача та дисперсності металевого пального (рис. 3.51, 3.52): при збільшенні α від 0,5 до 3,0 значення q_k зменшуються від $5,83 \cdot 10^6$ Вт/м² до $1,34 \cdot 10^6$ Вт/м² (для суміші Mg + NaNO₃ + парафін + NaF) та від $4,12 \cdot 10^6$ Вт/м² до $0,75 \cdot 10^6$ Вт/м² (для суміші Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂); при збільшенні d_m від 74,5 мкм до 182 мкм значення q_k зменшується від $4,1 \cdot 10^6$ Вт/м² до $2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² (для суміші Mg + NaNO₃ + парафін + NaF) та від $2,9 \cdot 10^6$ Вт/м² до $1,7 \cdot 10^6$ Вт/м² (для суміші Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂).

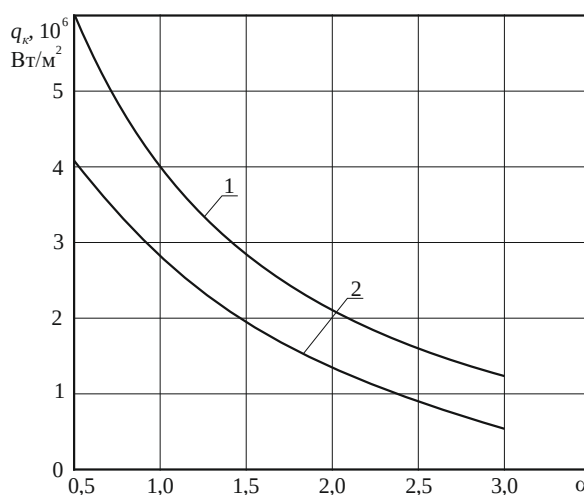


Рисунок 4.15 - Залежність величини теплового потоку q_k від коефіцієнта надлишку окиснювача ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_{\phi} = 0,1$; $d_m = 74,5$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF; 2 – суміш Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂.

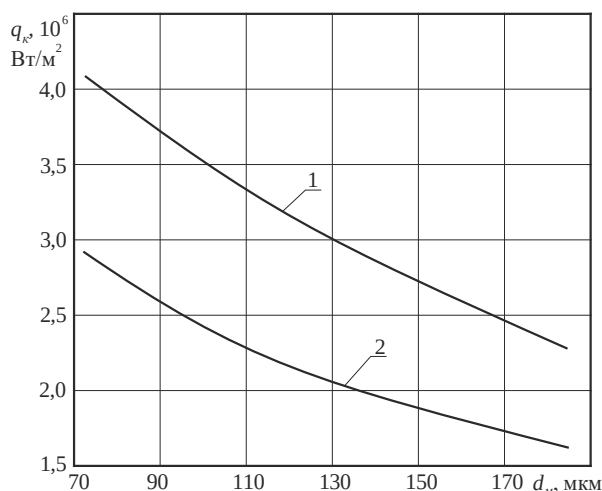


Рисунок 4.16 - Залежність величини теплового потоку q_k від дисперсності металевого пального ($\alpha = 1,0$; $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF; 2 – суміш Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂.

Визначення критичних діапазонів зміни швидкості горіння сумішей та їх технологічних параметрів в залежності від параметрів зовнішніх термічних дій. Наведені вище рівняння (4.28) – (4.30), (4.35), (4.46), (4.47), (4.50), (4.51) дозволяють розраховувати швидкість горіння розглядуваних сумішей u , температуру їх поверхні горіння T_n , а також швидкість горіння диспергованих частинок металевого пального в продуктах розкладання цих сумішей $\left| \frac{dr}{dt} \right|$, часи їх згоряння у зоні тепловиділення полум'я τ_z , ступінь їх вигорання в цій зоні $\frac{d_k}{d_m}$, протяжність цієї зони Δx та тепловий потік з зони тепловиділення полум'я q_k . З використанням необхідних значень фізико-хімічних параметрів сумішей та їх компонентів на ПК з використанням стандартного програмного забезпечення [11, 12, 35, 47, 144, 145] по вказаним вище рівнянням було проведено розрахунки залежностей швидкості горіння від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача та відносного вмісту добавок

органічних та неорганічних речовин), а також основних параметрів зовнішніх термодій (температури нагріву, зовнішнього тиску) (рис. 4.17 – 4.24). З результатів зіставлення розрахункових залежностей з отриманими експериментальними даними випливає, що між ними спостерігається повний якісний збіг, що відповідає запропонованому вище механізму горіння сумішей. Що стосується кількісних відмінностей між розрахунком та експериментом, то вони не перевищують 8...12 %.

Крім цього, в результаті проведених розрахунків було встановлено наступні критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей та технологічних параметрів (як приклад розглядались дрібнодисперсні порошки Mg з $d_m = 74,5$ мкм, як найбільш реакційноздатні у активних газоподібних продуктах розкладання; при цьому як показали результати розрахунків, у випадку крупнодисперсних порошків Mg (з $d_m = 182...306$ мкм) розглядувані суміші стають вже менш чутливими до зовнішніх термічних дій), перевищення яких призводить до нестабільного вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термодій (табл. 4.3, 4.4):

$$\varepsilon_{ni}^{**} \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon_{ni}^*, \varepsilon_{\phi i}^{**} \leq \varepsilon_{\phi} \leq \varepsilon_{\phi i}^*, u_i^{**} \leq u_i \leq u_i^*, i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.52)$$

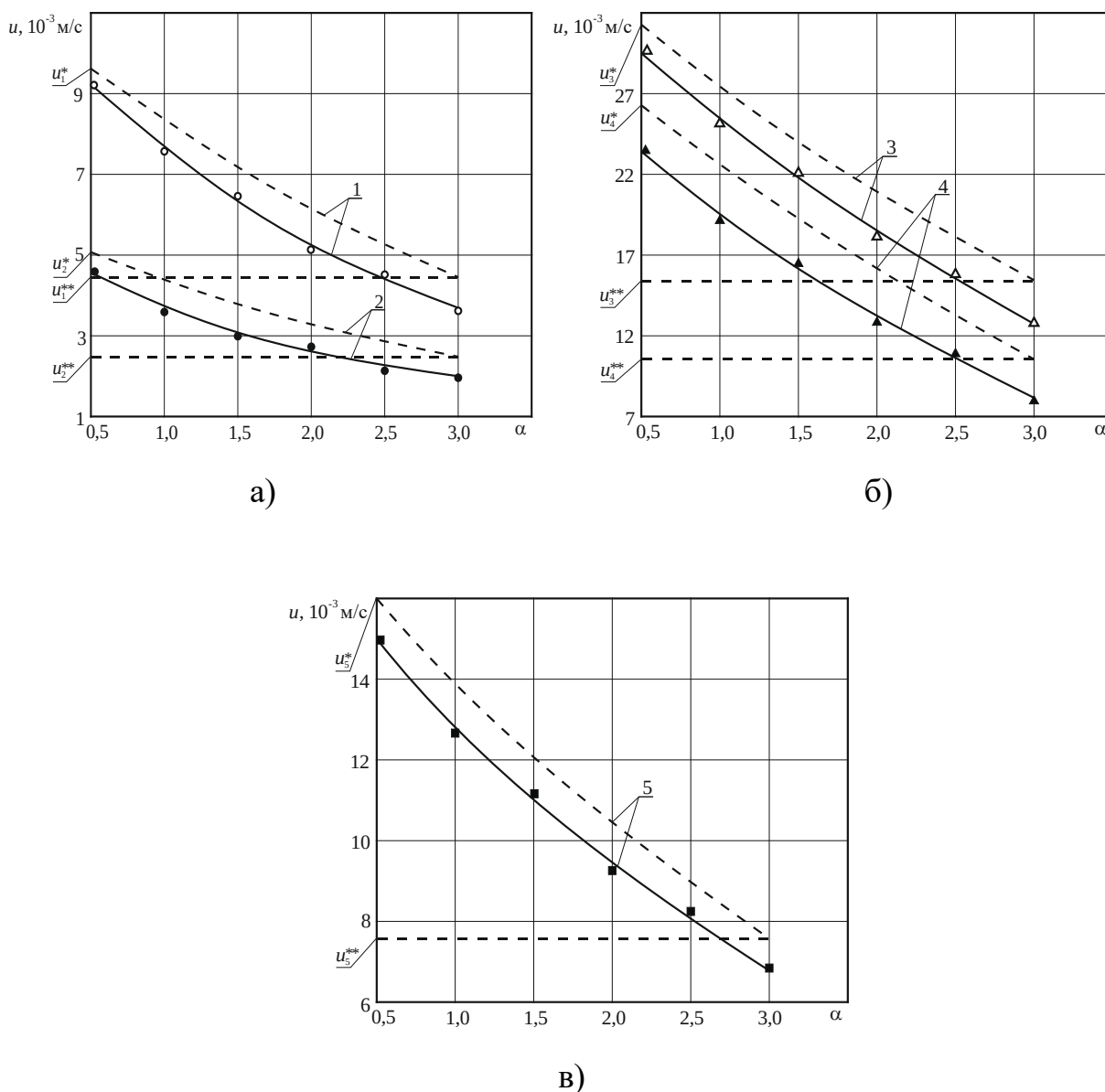


Рисунок 4.17 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок при нормальних зовнішніх умовах ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; — — — — розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{1,5}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

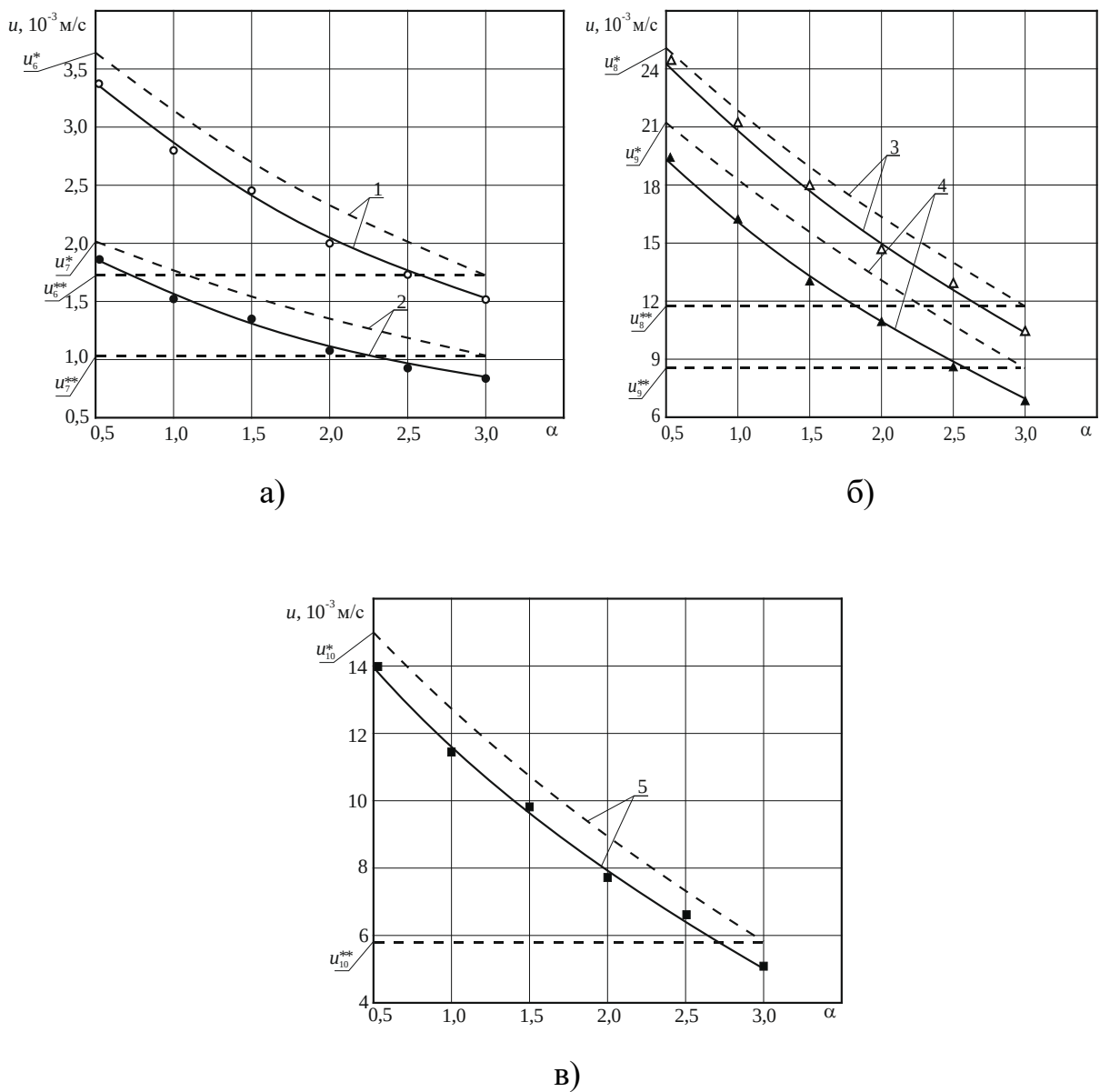


Рисунок 4.18 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + стеарин + BaF_2 від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок при нормальних зовнішніх умовах ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{6,10}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

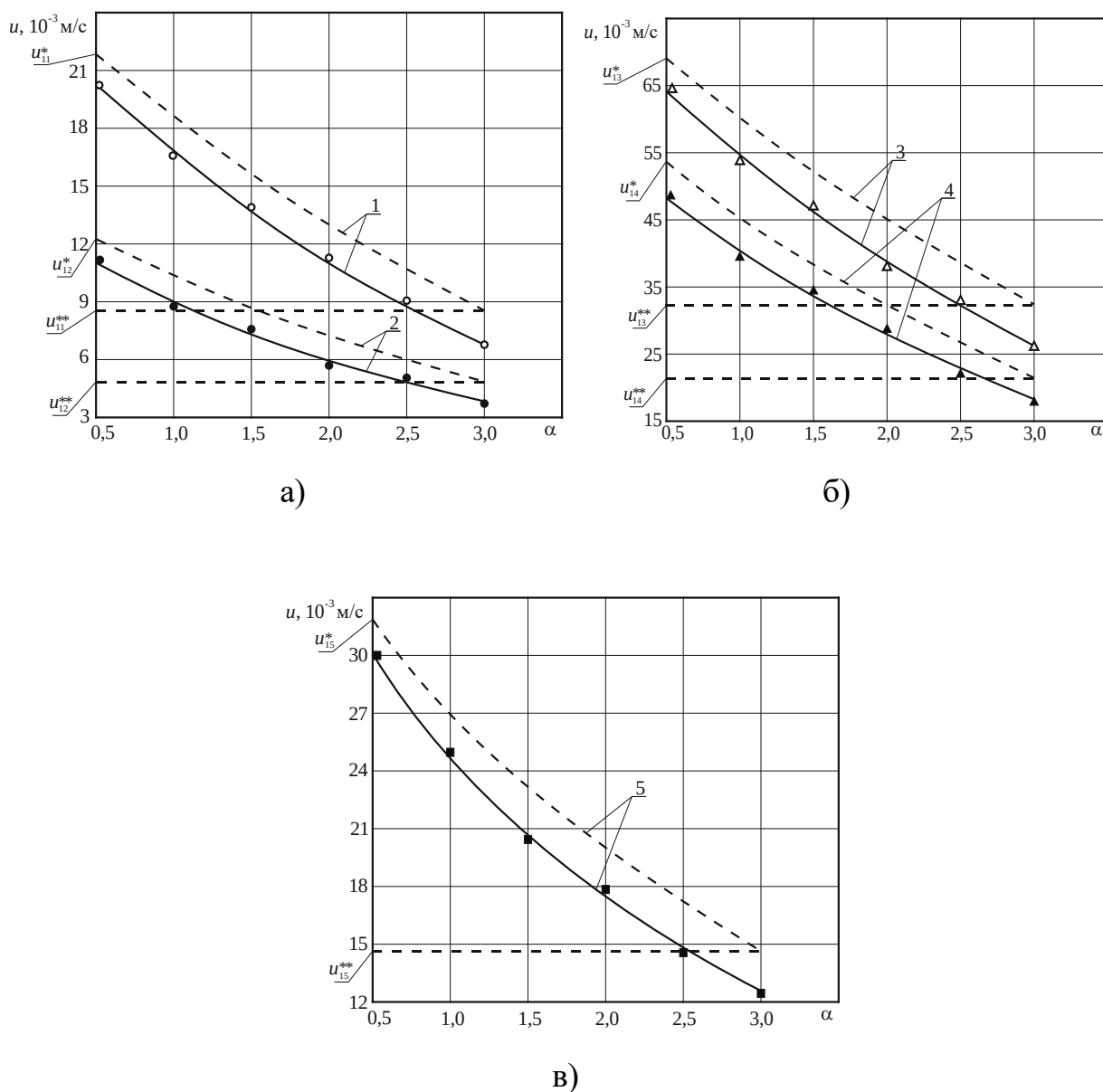


Рисунок 4.19 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{11,15}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

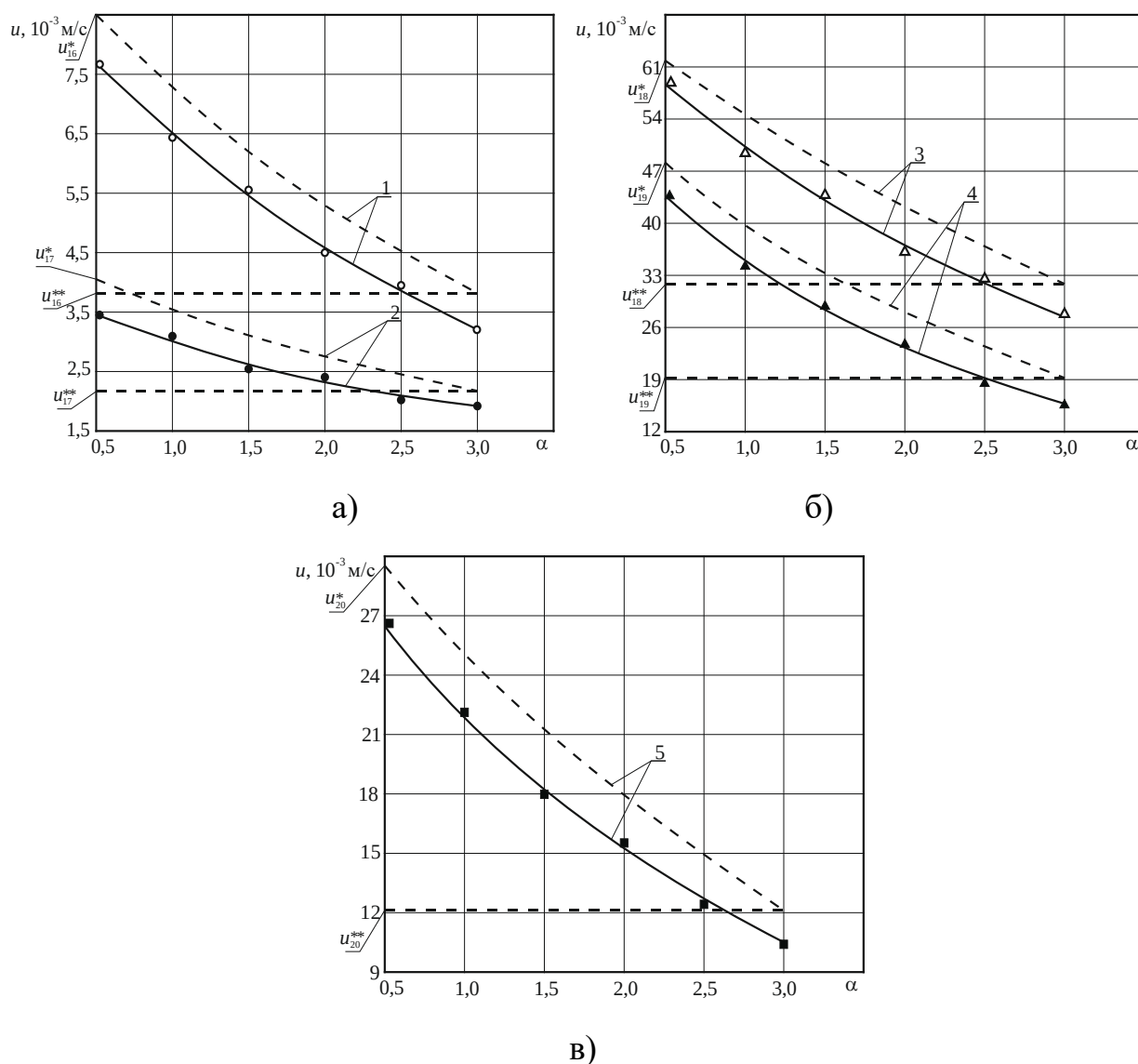


Рисунок 4.20 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + стеарин + BaF_2 від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву ($d_m = 74,5 \text{ мкм}$; $d_{ок} = 106 \text{ мкм}$; $K_v = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800 \text{ К}$; $P = 10^5 \text{ Па}$): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{16,20}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

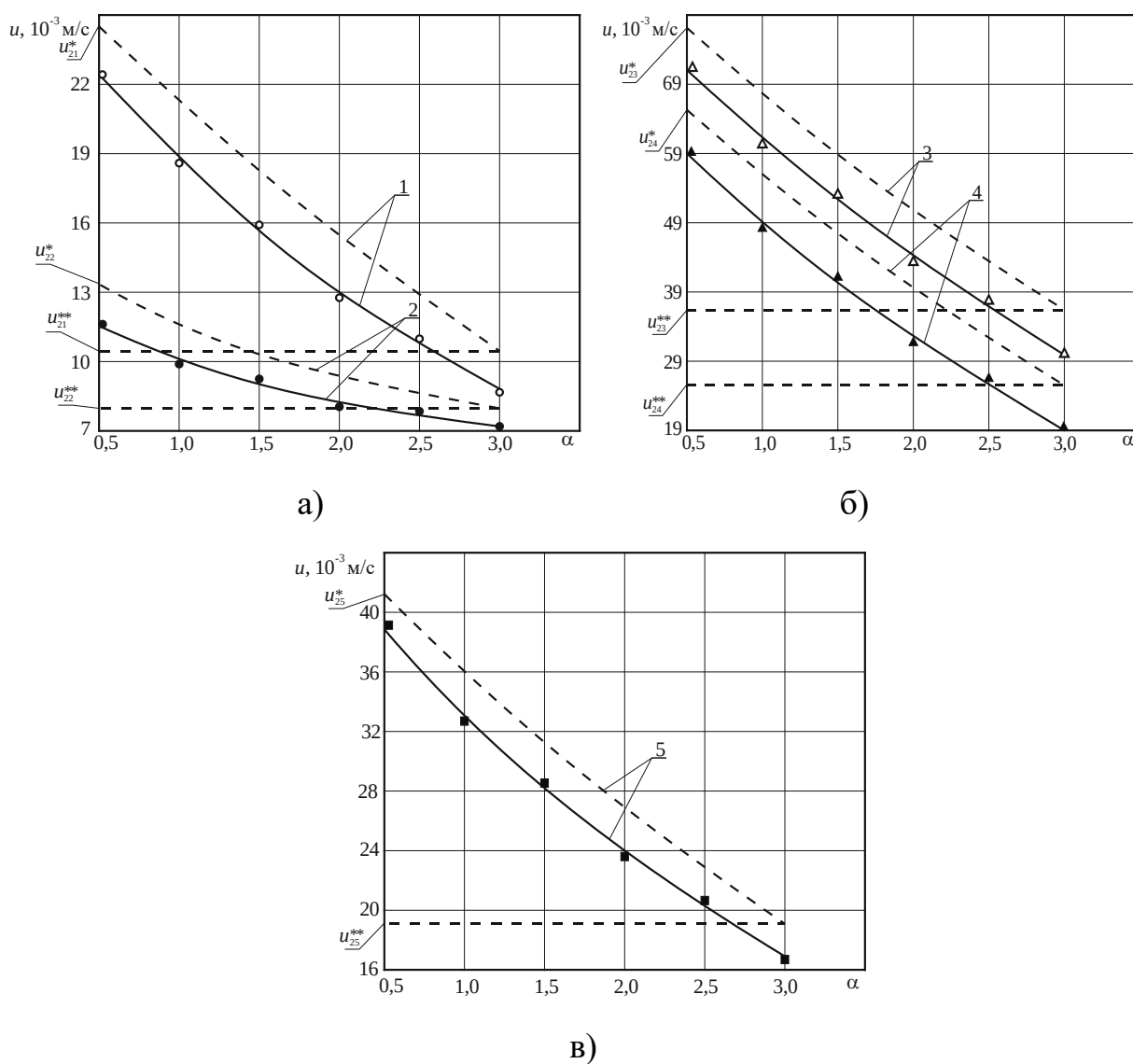


Рисунок 4.21 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{21,25}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

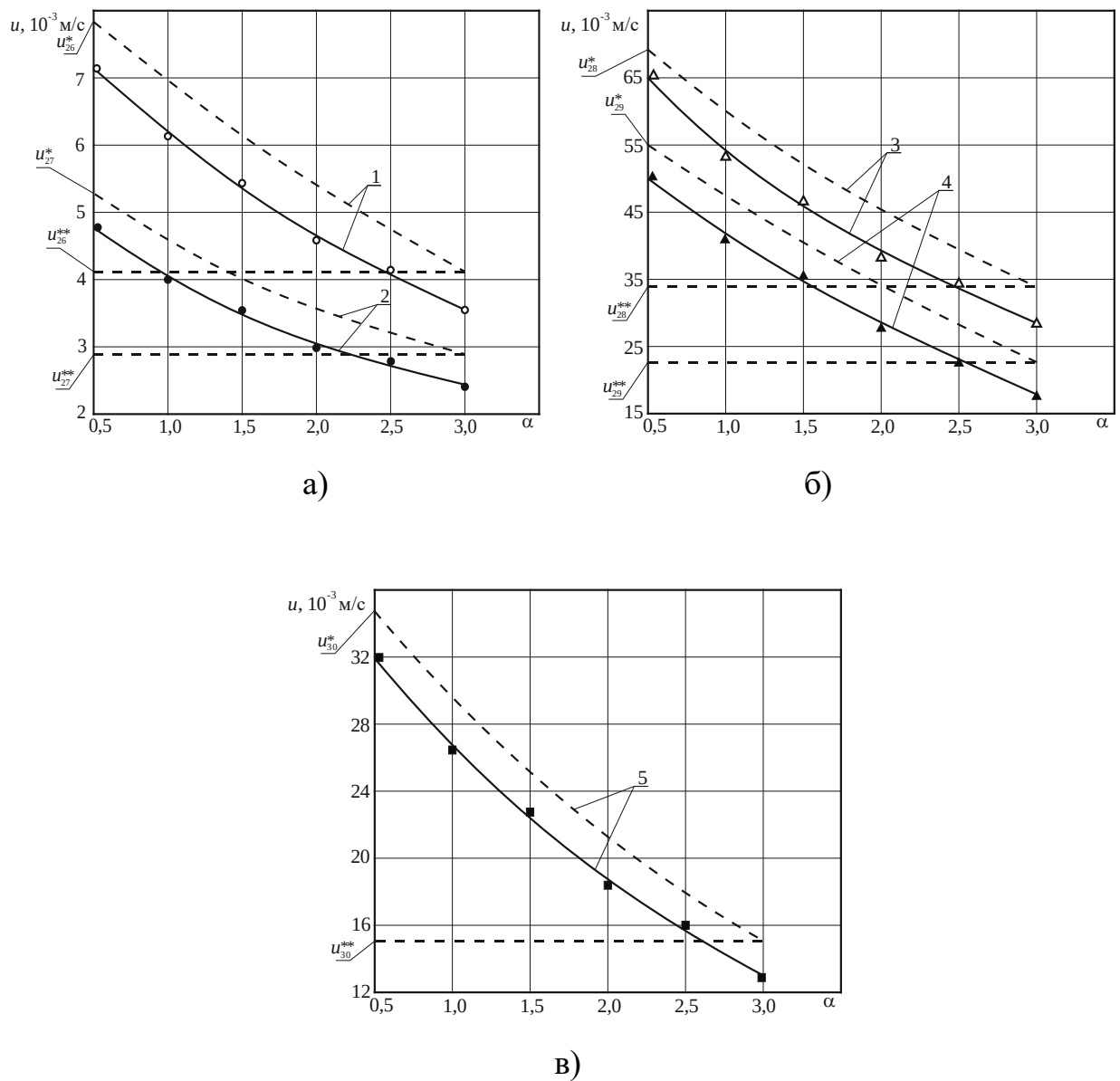


Рисунок 4.22 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{26,30}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

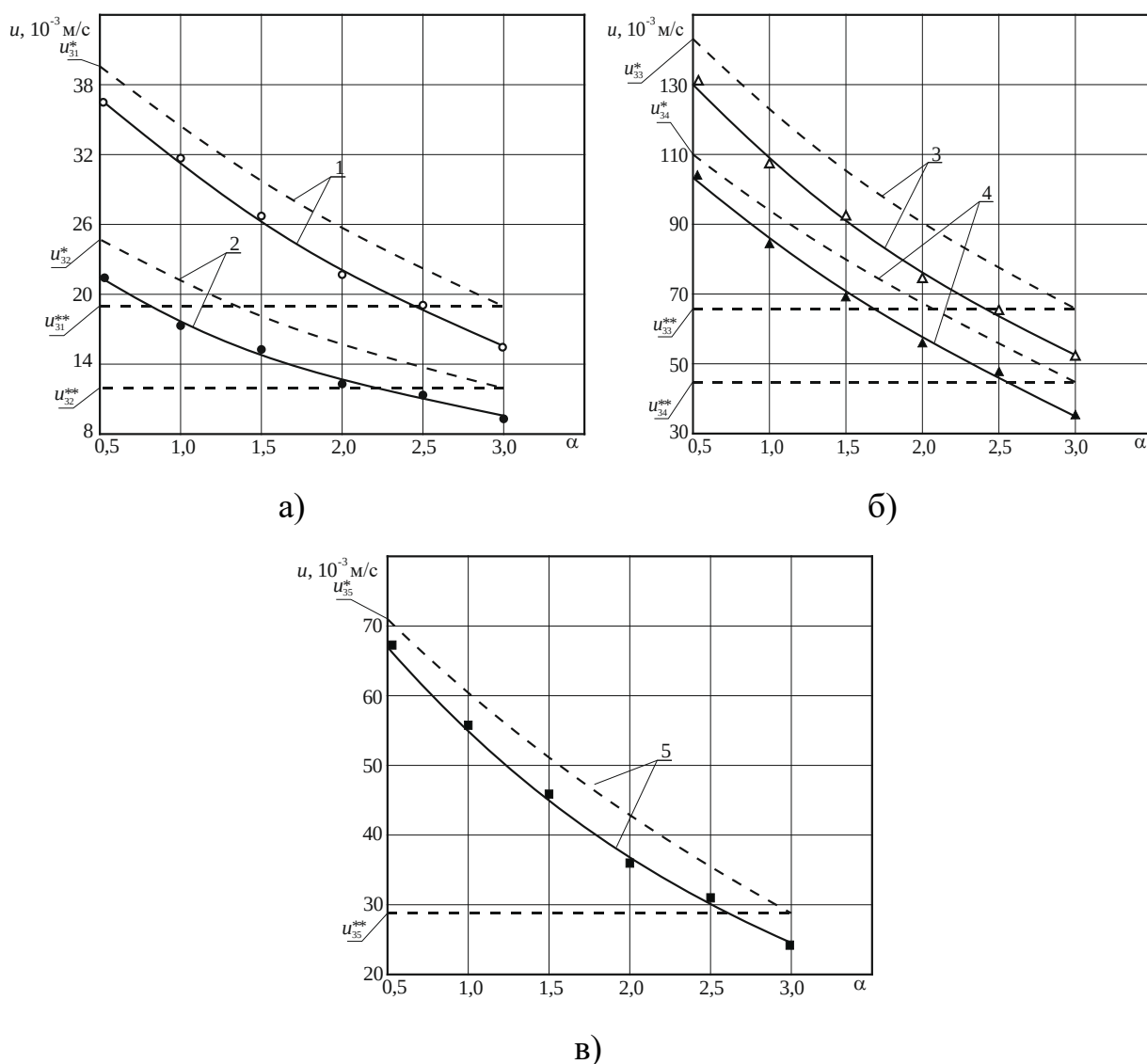


Рисунок 4.23 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків ($d_m = 74,5 \text{ мкм}$; $d_{ок} = 106 \text{ мкм}$; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800 \text{ К}$; $P = 10^7 \text{ Па}$): а) – $\epsilon_\phi = 0$; 1 – $\epsilon_n = 0,05$; 2 – $\epsilon_n = 0,2$; б) – $\epsilon_n = 0$; 3 – $\epsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\epsilon_n = 0,05$; в) – $\epsilon_\phi \neq 0$ та $\epsilon_n \neq 0$; 5 – $\epsilon_n = 0,2$; $\epsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{31,35}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

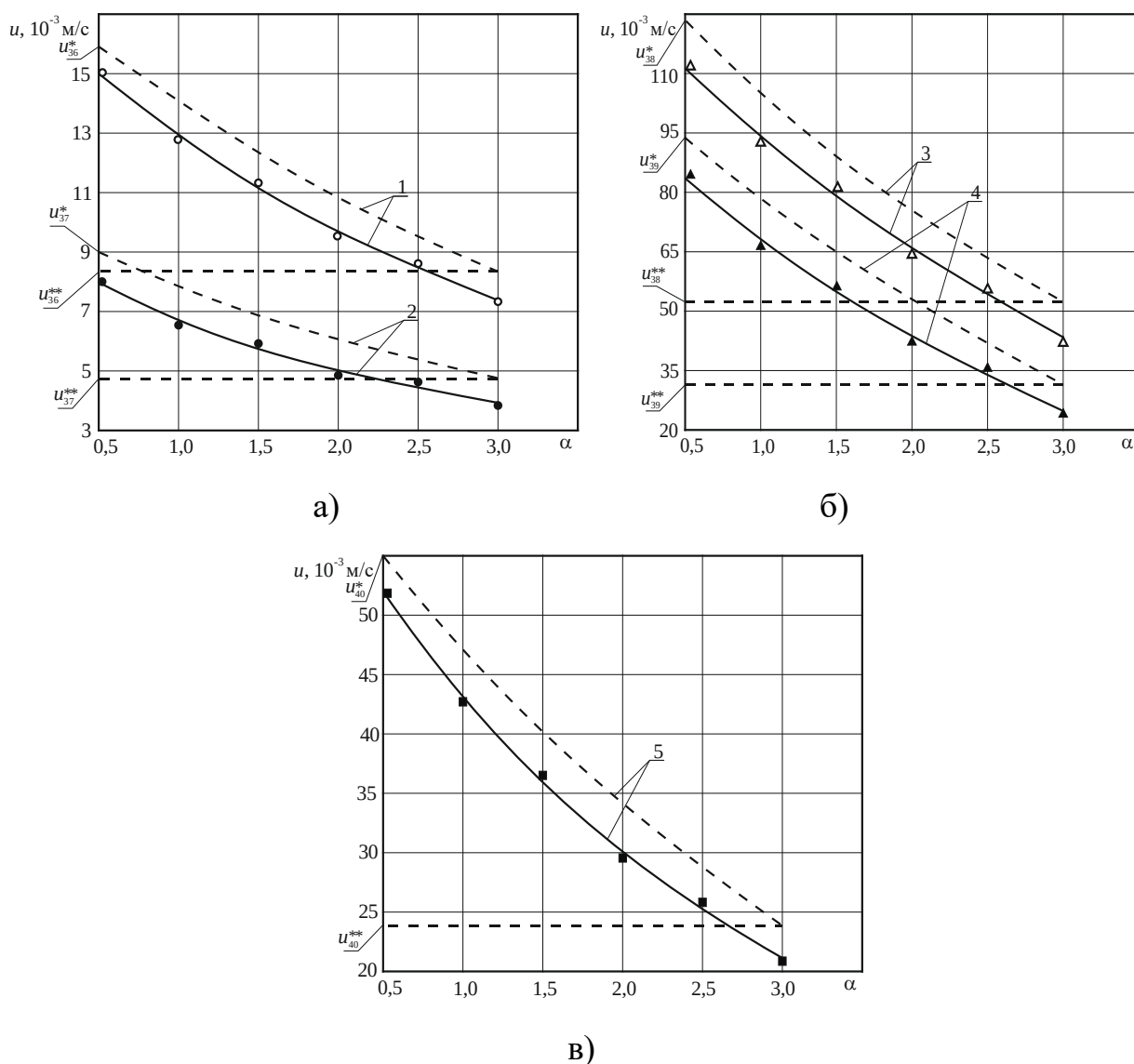


Рисунок 4.24 - Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\epsilon_\phi = 0$; 1 – $\epsilon_n = 0,05$; 2 – $\epsilon_n = 0,2$; б) – $\epsilon_n = 0$; 3 – $\epsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\epsilon_n = 0,05$; в) – $\epsilon_\phi \neq 0$ та $\epsilon_n \neq 0$; 5 – $\epsilon_n = 0,2$; $\epsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = 36, 40$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; ○, ●, Δ, ▲, ■ – експериментальні дані.

Таблиця 4.3

Діапазони зміни критичних параметрів u_i^* та u_i^{**} (10^{-3} м/с), ε_{ni}^* , ε_{ni}^{**} , $\varepsilon_{\phi i}^*$ та $\varepsilon_{\phi i}^{**}$ для сумішей Mg + NaNO₃ + парафін + NaF та Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂ при нормальних зовнішніх умовах ($\alpha = 0,5 \dots 3,0$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па), $i = \overline{1,10}$.

Суміш Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	Суміш Mg + NaNO ₃ + стеарин + BaF ₂
$u_1^* > 9,6$ та $u_1^{**} < 4,7$ при $\varepsilon_{\phi 1}^* = 0$; $\varepsilon_{n1}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n1}^{**} > 0,05$	$u_6^* > 3,7$ та $u_6^{**} < 1,6$ при $\varepsilon_{\phi 6}^* = 0$; $\varepsilon_{n6}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n6}^{**} > 0,05$
$u_2^* > 5,1$ та $u_2^{**} < 2,5$ при $\varepsilon_{\phi 2}^* = 0$; $\varepsilon_{n2}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n2}^{**} > 0,2$	$u_7^* > 2,1$ та $u_7^{**} < 1,2$ при $\varepsilon_{\phi 7}^* = 0$; $\varepsilon_{n7}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n7}^{**} > 0,05$
$u_3^* > 31,4$ та $u_3^{**} < 16,3$ при $\varepsilon_{n3}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 3}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 3}^{**} < 0,1$	$u_8^* > 25,4$ та $u_8^{**} < 11,9$ при $\varepsilon_{\phi 8}^* = 0$; $\varepsilon_{n8}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n8}^{**} > 0,05$
$u_4^* > 26,1$ та $u_4^{**} < 11,5$ при $\varepsilon_{n4}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 4}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 4}^{**} < 0,05$	$u_9^* > 21,1$ та $u_9^{**} < 8,8$ при $\varepsilon_{\phi 9}^* = 0$; $\varepsilon_{n9}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n9}^{**} > 0,05$
$u_5^* > 16,1$ при $\varepsilon_{n5}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 5}^* > 0,1$; $u_5^{**} < 7,7$ при $\varepsilon_{n5}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 5}^{**} < 0,1$	$u_{10}^* > 15,3$ при $\varepsilon_{n10}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 10}^* > 0,1$; $u_{10}^{**} < 5,9$ при $\varepsilon_{n10}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 10}^{**} < 0,1$

Таблиця 4.4

Діапазони зміни критичних параметрів u_i^* та u_i^{**} (10^{-3} м/с), ε_{ni}^* , ε_{ni}^{**} , $\varepsilon_{\phi i}^*$ та $\varepsilon_{\phi i}^{**}$ для сумішей Mg + NaNO₃ + парафін + NaF та Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂ в умовах зовнішніх термічних впливів ($\alpha = 0,5 \dots 3,0$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; підвищені T_0 (до 800 К) та P (до 10^7 Па)), $i = \overline{11,40}$.

Суміш Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	Суміш Mg + NaNO ₃ + стеарин + BaF ₂
При $T_0 = 800$ К, $P = 10^5$ Па	
$u_{11}^* > 22,3$ та $u_{11}^{**} < 8,4$ при $\varepsilon_{\phi 11}^* = 0$; $\varepsilon_{n11}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n11}^{**} > 0,05$	$u_{16}^* > 8,4$ та $u_{16}^{**} < 3,7$ при $\varepsilon_{\phi 16}^* = 0$; $\varepsilon_{n16}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n16}^{**} > 0,05$
$u_{12}^* > 12,1$ та $u_{12}^{**} < 4,5$ при $\varepsilon_{\phi 12}^* = 0$; $\varepsilon_{n12}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n12}^{**} > 0,2$	$u_{17}^* > 4,1$ та $u_{17}^{**} < 2,2$ при $\varepsilon_{\phi 17}^* = 0$; $\varepsilon_{n17}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n17}^{**} > 0,05$
$u_{13}^* > 70,2$ та $u_{13}^{**} < 33,5$ при $\varepsilon_{n13}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 13}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 13}^{**} < 0,1$	$u_{18}^* > 62,0$ та $u_{18}^{**} < 11,9$ при $\varepsilon_{\phi 18}^* = 0$; $\varepsilon_{n18}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n18}^{**} > 0,05$
$u_{14}^* > 54,1$ та $u_{14}^{**} < 22,3$ при $\varepsilon_{n14}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 14}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 14}^{**} < 0,05$	$u_{19}^* > 48,1$ та $u_{19}^{**} < 19,2$ при $\varepsilon_{\phi 19}^* = 0$; $\varepsilon_{n19}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n19}^{**} > 0,05$
$u_{15}^* > 52,6$ при $\varepsilon_{n15}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 15}^* > 0,1$; $u_{15}^{**} < 14,7$ при $\varepsilon_{n15}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 15}^{**} < 0,1$	$u_{20}^* > 29,3$ при $\varepsilon_{n20}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 20}^* > 0,1$; $u_{20}^{**} < 10,1$ при $\varepsilon_{n20}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 20}^{**} < 0,1$
При $T_0 = 293$ К, $P = 10^7$ Па	
$u_{21}^* > 21,3$ та $u_{21}^{**} < 10,8$ при $\varepsilon_{\phi 21}^* = 0$; $\varepsilon_{n21}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n21}^{**} > 0,05$	$u_{26}^* > 7,8$ та $u_{26}^{**} < 4,1$ при $\varepsilon_{\phi 26}^* = 0$; $\varepsilon_{n26}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n26}^{**} > 0,05$
$u_{22}^* > 13,1$ та $u_{22}^{**} < 7,9$ при $\varepsilon_{\phi 22}^* = 0$; $\varepsilon_{n22}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n22}^{**} > 0,2$	$u_{27}^* > 5,3$ та $u_{27}^{**} < 2,9$ при $\varepsilon_{\phi 27}^* = 0$; $\varepsilon_{n27}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n27}^{**} > 0,05$
$u_{23}^* > 78,7$ та $u_{23}^{**} < 38,4$ при $\varepsilon_{n23}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 23}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 23}^{**} < 0,1$	$u_{28}^* > 70,2$ та $u_{28}^{**} < 34,9$ при $\varepsilon_{\phi 28}^* = 0$; $\varepsilon_{n28}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n28}^{**} > 0,05$
$u_{24}^* > 67,9$ та $u_{24}^{**} < 27,8$ при $\varepsilon_{n24}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 24}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 24}^{**} < 0,05$	$u_{29}^* > 55,1$ та $u_{29}^{**} < 24,5$ при $\varepsilon_{\phi 29}^* = 0$; $\varepsilon_{n29}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n29}^{**} > 0,05$

Продовження таблиці 4.4

$u_{25}^* > 43,2$ при $\varepsilon_{n25}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi25}^* > 0,1$; $u_{25}^{**} < 19,1$ при $\varepsilon_{n25}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi25}^{**} < 0,1$	$u_{30}^* > 35,7$ при $\varepsilon_{n30}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi30}^* > 0,1$; $u_{30}^{**} < 15,4$ при $\varepsilon_{n30}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi30}^{**} < 0,1$
При $T_0 = 800$ К, $P = 10^7$ Па	
$u_{31}^* > 39,7$ та $u_{31}^{**} < 19,6$ при $\varepsilon_{\phi31}^* = 0$; $\varepsilon_{n31}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n31}^{**} > 0,05$	$u_{36}^* > 14,1$ та $u_{36}^{**} < 8,4$ при $\varepsilon_{\phi36}^* = 0$; $\varepsilon_{n36}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n36}^{**} > 0,05$
$u_{32}^* > 25,9$ та $u_{32}^{**} < 12,8$ при $\varepsilon_{\phi32}^* = 0$; $\varepsilon_{n32}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n32}^{**} > 0,2$	$u_{37}^* > 9,2$ та $u_{37}^{**} < 4,9$ при $\varepsilon_{\phi37}^* = 0$; $\varepsilon_{n37}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n37}^{**} > 0,05$
$u_{33}^* > 138,7$ та $u_{33}^{**} < 69,8$ при $\varepsilon_{n33}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi33}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi33}^{**} < 0,1$	$u_{38}^* > 124,7$ та $u_{38}^{**} < 51,3$ при $\varepsilon_{\phi38}^* = 0$; $\varepsilon_{n38}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n38}^{**} > 0,05$
$u_{34}^* > 110,2$ та $u_{34}^{**} < 45,8$ при $\varepsilon_{n34}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi34}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi34}^{**} < 0,05$	$u_{39}^* > 94,9$ та $u_{39}^{**} < 34,7$ при $\varepsilon_{\phi39}^* = 0$; $\varepsilon_{n39}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n39}^{**} > 0,05$
$u_{35}^* > 70,3$ при $\varepsilon_{n35}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi35}^* > 0,1$; $u_{35}^{**} < 29,2$ при $\varepsilon_{n35}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi35}^{**} < 0,1$	$u_{40}^* > 55,1$ при $\varepsilon_{n40}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi40}^* > 0,1$; $u_{40}^{**} < 24,4$ при $\varepsilon_{n40}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi40}^{**} < 0,1$

Таким чином, розроблені математичні моделі горіння сумішей метал + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовини за допомогою стандартного програмного забезпечення дозволяють на стадії проектування та подальших стендових випробувань виробів прогнозувати з точністю 8...12 % вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (для широкого діапазону зміни співвідношень компонентів та їх дисперсності) на швидкість горіння сумішей (часу дії виробів, споряджених зразками сумішей), а також критичні режими стійкого розповсюдження горіння в умовах термічного впливу. Це дає можливість прогнозувати різні пожежонебезпечні ситуації, що виникають в умовах різних зовнішніх термодій на поверхню металевих корпусів виробів.

Висновки до розділу 4

1. В результаті проведених термодинамічних розрахунків отримано нові дані про залежності основних характеристик процесу горіння піротехнічних сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ та $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ (температури продуктів згоряння (T_z , K), вмісту в них високотемпературного конденсату (g_{κ}^{Mg} , g_{κ}^{Al}) та неокисленого металу (g_{Mg}^{κ} , g_{Al}^{κ})) від коефіцієнта надлишку окиснювача (α), величини добавки парафіну (ε_n) та NaF (ε_{ϕ}):

суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$

– залежність $T_z(\alpha)$ має максимум $T_{z\max} = 2650 \dots 4300$ K при $\alpha = \alpha_{T_{z\max}} = 1,9 \dots 2,0$, положення якого не залежить від ε_n , ε_{ϕ} та P ; збільшення величини ε_n від $\varepsilon_n = 0$ до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $T_{z\max}$ у $1,3 \dots 1,4$ раза, а збільшення ε_{ϕ} від $\varepsilon_{\phi} = 0$ до $\varepsilon_{\phi} = 0,02$ – до збільшення $T_{z\max}$ у $1,2 \dots 1,3$ раза; збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па сприяє збільшенню $T_{z\max}$ у $1,5 \dots 1,6$ раза;

– залежність $g_{\kappa}^{\text{Mg}}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa\min}^{\text{Mg}} = 0,24 \dots 0,45$ при $\varepsilon_n = \varepsilon_{n\min}^{\text{Mg}} = 0,09 \dots 0,11$, положення якого не залежить від α , ε_{ϕ} та P ; збільшення α від $\alpha = 0,1$ до $\alpha = 4,0$, ε_{ϕ} – від $\varepsilon_{\phi} = 0$ до $\varepsilon_{\phi} = 0,02$ та P – від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $g_{\kappa\min}^{\text{Mg}}$ у $1,4 \dots 1,5$ раза;

– залежність $g_{\text{Mg}}^{\kappa}(\alpha)$ має мінімум $g_{\text{Mg}\min}^{\kappa} = 0,27 \dots 0,39$ при $\alpha = \alpha_{\text{Mg}\min} = 0,29 \dots 0,31$, положення якого не залежить від ε_n , ε_{ϕ} та P ; збільшення ε_n від $\varepsilon_n = 0$ до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $g_{\text{Mg}\min}^{\kappa}$ у $1,5 \dots 4,2$ раза, а збільшення ε_{ϕ} від $\varepsilon_{\phi} = 0$ до $\varepsilon_{\phi} = 0,02$ – до зниження $g_{\text{Mg}\min}^{\kappa}$ у $1,3 \dots 1,4$ раза; зростання P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до збільшення $g_{\text{Mg}\min}^{\kappa}$ у $1,5 \dots 1,6$ раза;

суміш $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$

– залежність $T_z(\alpha)$ має максимум $T_{z\max} = 2570 \dots 3620$ K при $\alpha = \alpha_{T_{z\max}} = 1,0 \dots 1,2$, положення якого не залежить від ε_n , ε_{ϕ} та P ; зростання ε_n від $\varepsilon_n = 0$ до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $T_{z\max}$ у $1,2 \dots 1,3$ раза, а

збільшення ε_ϕ від $\varepsilon_\phi = 0$ до $\varepsilon_\phi = 0,06$ – до зменшення $T_{\max}$ у 1,3...1,4 раза; збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $T_{\max}$ у 1,4...1,5 раза;

– залежність $g_\kappa^{Al}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa min}^{Al} = 0,21...0,28$ при $\varepsilon_{n min}^{Al} = 0,1...0,12$, положення якого не залежить від α , ε_ϕ та P ; збільшення α від $\alpha = 0,2$ до $\alpha = 1,5$, ε_n – від $\varepsilon_n = 0$ до $\varepsilon_n = 0,2$, ε_ϕ – від $\varepsilon_\phi = 0$ до $\varepsilon_\phi = 0,06$ та P – від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $g_{\kappa min}^{Al}$ у 1,3...1,4 раза;

– залежність $g_{Al}^\kappa(\alpha)$ має мінімум $g_{Al min}^\kappa = 0,07...0,19$ при $\alpha = \alpha_{Al min} = 0,25...0,27$, положення якого не залежить від ε_n , ε_ϕ та P ; збільшення ε_n від $\varepsilon_n = 0$ до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $g_{Al min}^\kappa$ у 1,4...3,7 раза, а збільшення ε_ϕ від $\varepsilon_\phi = 0$ до $\varepsilon_\phi = 0,06$ призводить до зростання $g_{Al min}^\kappa$ у 1,2...1,3 раза; збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $g_{Mg min}^\kappa$ у 1,2...1,3 раза.

2. Вперше на основі апроксимації отриманих результатів термодинамічних розрахунків статистичними моделями у вигляді регресійних залежностей, що дозволяють проводити розрахунки за допомогою комп'ютерної техніки, створено керовану базу даних по температурам продуктів згоряння багатокомпонентних піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних та неорганічних речовин, вмісту в них високотемпературного конденсату та неокисленого металу залежно від співвідношення компонентів у суміші та тиску зовнішнього середовища, які визначають їх пожежонебезпечні властивості при передчасному спрацьовуванні виробів в умовах зовнішніх дій.

3. Встановлено механізм горіння ущільнених сумішей з порошків металевих палих, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, згідно з яким процеси перетворення вихідної твердої суміші у продукти згоряння є стаціонарним та протікає у наступних зонах: I зона – конденсована фаза (к-фаза), де відбувається нагрів вихідної суміші, термічне розкладання

окиснювачів та добавок речовин, високотемпературне окиснення частинок металевих паливних у активних продуктах розкладання; II зона – поверхня розділу фаз (поверхня горіння), на якій суміш втрачає властивості конденсованого середовища, при цьому на ній відбувається спалахування частинок металу, які потім переносяться потоком газоподібних продуктів розкладання у зону полум'я; зона III – газова фаза (г-фаза, зона тепловиділення у полум'ї), у якій перенесені частинки металу згоряють у дифузійному режимі у газоподібних продуктах розкладання, утворюючи продукти згоряння.

4. Розроблено математичні моделі процесу горіння чотирьохкомпонентних сумішей метал + окиснювач + органічна добавка + неорганічна добавка в умовах зовнішніх термічних впливів, у яких використовуються кінетичні характеристики термічного розкладання окиснювача та добавок речовин, високотемпературного окиснення, займання та горіння частинок металевих паливних у різних зонах, а також результати термодинамічних розрахунків температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату (неокисненого металу), що дозволяє з відносною похибкою 8...10 % розраховувати залежності швидкості горіння сумішей від технологічних параметрів (природи та співвідношення компонентів, їх дисперсності) та зовнішніх умов (підвищених температур нагріву, зовнішніх тисків). Ці моделі дозволяють визначати для широкого діапазону зміни температури нагріву (до 800 K) та зовнішнього тиску (до 10^7 Па) критичні діапазони зміни технологічних параметрів, перевищення яких може призводити як до різкого зростання швидкості горіння сумішей (при надлишку металевих паливних), що веде до пожежовибухонебезпечного руйнування піротехнічних виробів, так й до різкого зниження швидкості горіння (при надлишку окиснювача) та подальшої відмови виробів при їх штатному застосуванні.

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ З ВИЗНАЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ЗОВНІШНІХ УМОВ НА ШВИДКІСТЬ ТА ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНІ РЕЖИМИ ГОРІННЯ СУМІШЕЙ

У цьому розділі, на основі проведених експериментальних досліджень, представлено нові експериментальні дані щодо визначення закономірностей впливу широкого класу органічних та неорганічних речовин, що використовуються у піротехнічному виробництві, на швидкість розвитку горіння піротехнічних металізованих сумішей при нормальних зовнішніх умовах [46, 171, 173, 176, 178, 180, 182, 183, 185]. Вперше експериментально встановлено закономірності впливу основних параметрів зовнішніх термічних дій (підвищених температур нагріву (T_0 , К) та зовнішніх тисків (P , Па)) на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння сумішей для різних діапазонів зміни їх технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача (α), природи та величини добавки (ε), природи металевого пального та середнього розміру його частинок d_m , мкм) тощо).

5.1. Закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних речовин

В результаті проведених експериментальних досліджень для робочих діапазонів зміни технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача α , відносного вмісту органічних речовин ε , дисперсності (середнього розміру частинок порошків металевого пального d_m (мкм) та окиснювача $d_{ок}$ (мкм)) компонентів) та зовнішніх чинників (температури нагріву T_0 (К), зовнішнього тиску P (Па)) для сумішей були визначені їх концентраційні межі горіння $\alpha_{ВМГ}$ та $\alpha_{НМГ}$ ($\alpha_{ВМГ}$ – верхня концентраційна межа горіння (максимально припустимий вміст металевого пального в суміші, при якому процес горіння ще має стійкий характер), $\alpha_{НМГ}$ – нижня концентраційна межа горіння (максимальний вміст окиснювача в суміші, при якому процес

горіння ще не затухає)): для сумішей магній + нітрат натрію + органічна добавка – $\alpha_{BMГ} = 0,2...0,3$ та $\alpha_{HMG} = 3,0...3,2$; для сумішей алюміній + нітрат натрію + органічна добавка – $\alpha_{BMГ} = 0,25...0,35$ та $\alpha_{HMG} = 1,5...1,6$.

Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевого пального та окиснювача, зовнішнього тиску та величини добавки органічних речовин на залежність швидкості горіння від температури нагріву. При дослідженні залежностей $u(T_0)$ найбільш докладно були розглянуті суміші $Mg + NaNO_3$ + органічна добавка, які в теперішній час найбільш широко використовуються у піротехнічних виробках різного призначення.

Суміші $Mg + NaNO_3$ + органічна добавка. З даних, представлених на рис. 5.1 – 5.5 випливає, що збільшення T_0 від 293 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 1,7...3,8 раза; при цьому із зростанням T_0 залежність $u(T_0)$ підсилюється у 1,3...1,6 раза. Крім цього, збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача призводить до зменшення швидкості горіння та помітного послаблення залежності $u(T_0)$: зростання α від 0,5 до 2,5 призводить до послаблення залежності $u(T_0)$ у 2,1...2,3 раза. Зменшення дисперсності порошку металевого пального призводить до зростання швидкості горіння та зменшення величини швидкості горіння у 3,8...4,2 раза та підсилення залежності $u(T_0)$: зменшення значень d_m від 305 мкм до 74,5 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,9...2,8 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,9 раза. Для дослідженого діапазону $0,5 < \alpha < 2,5$ величина $d_{ок}$ не впливає на залежність $u(T_0)$.

Збільшення зовнішнього тиску призводить до значного зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для усіх досліджуваних діапазонів зміни α та d_m : зміна зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 2,7...3,1 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,8...2,3 раза. Введення в суміш добавок органічних речовин у кількості до $\varepsilon = 0,20$ (для парафіну, стеарину, нафталану, антрацену) та $\varepsilon = 0,10$ (для уротропіну, метальдегіду, каніфолі, ідитолу) призводить до значного зменшення швидкості та послаблення залежності $u(T_0)$: у 5,5 раза для

добавки ідитолу, у 3,9 раза для добавки каніфолі, у 3,2 раза для добавки антрацену, у 2,7 раза для добавки уротропіну, у 1,9 раза для добавки стеарину, у 1,5 раза для добавки метальдегіду, у 1,3 раза для добавки нафталіну та у 1,2 раза для добавки парафіну, а також до послаблення залежності $u(T_0)$ для усіх розглядуваних добавок – у 1,3...1,4 раза.

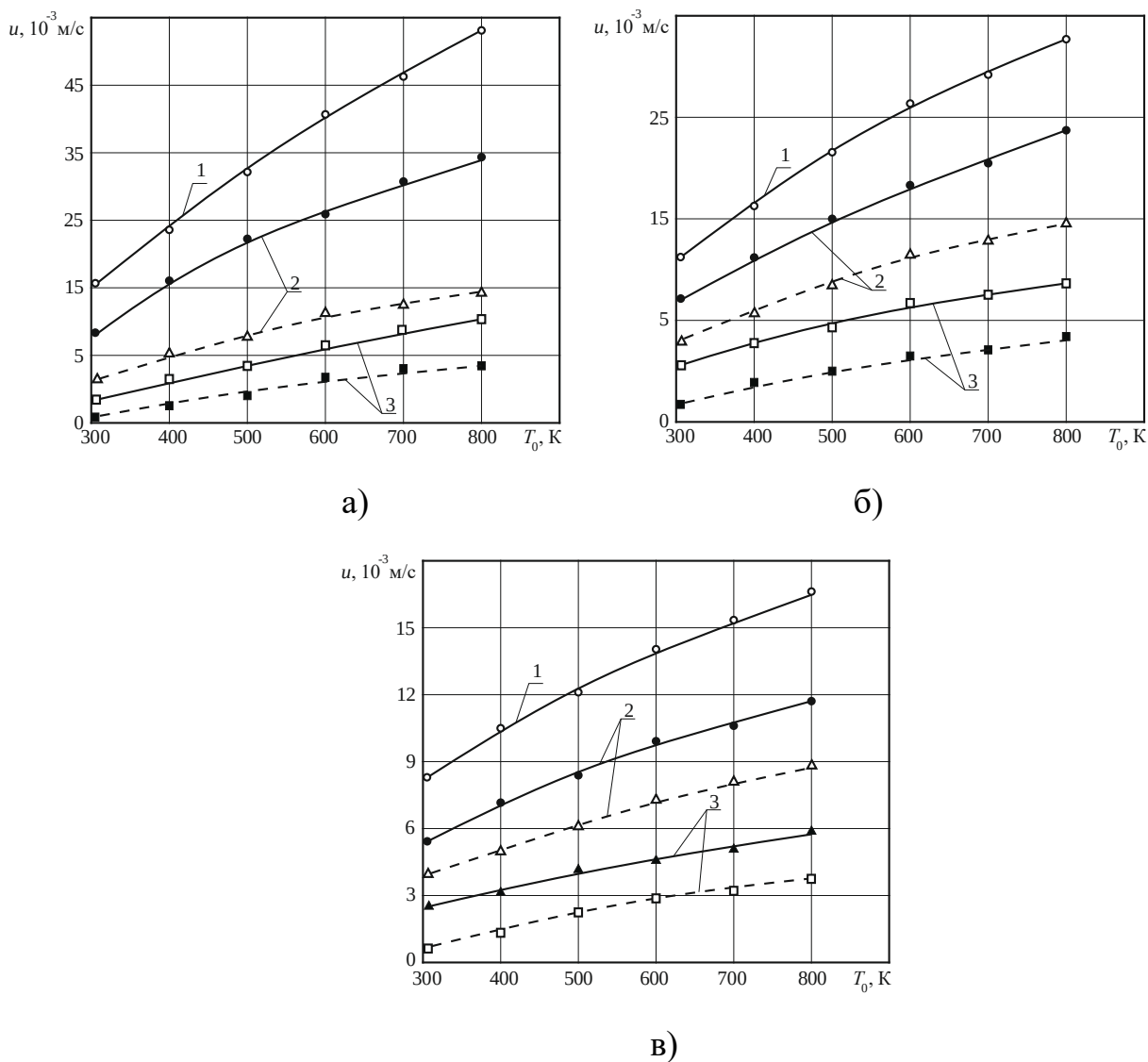


Рисунок 5.1 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками парафіну (2) та стеарину (3) від температури нагріву ($d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — $\varepsilon = 0,20$; а) — $\alpha = 0,5$; б) — $\alpha = 1,0$; в) — $\alpha = 1,6$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

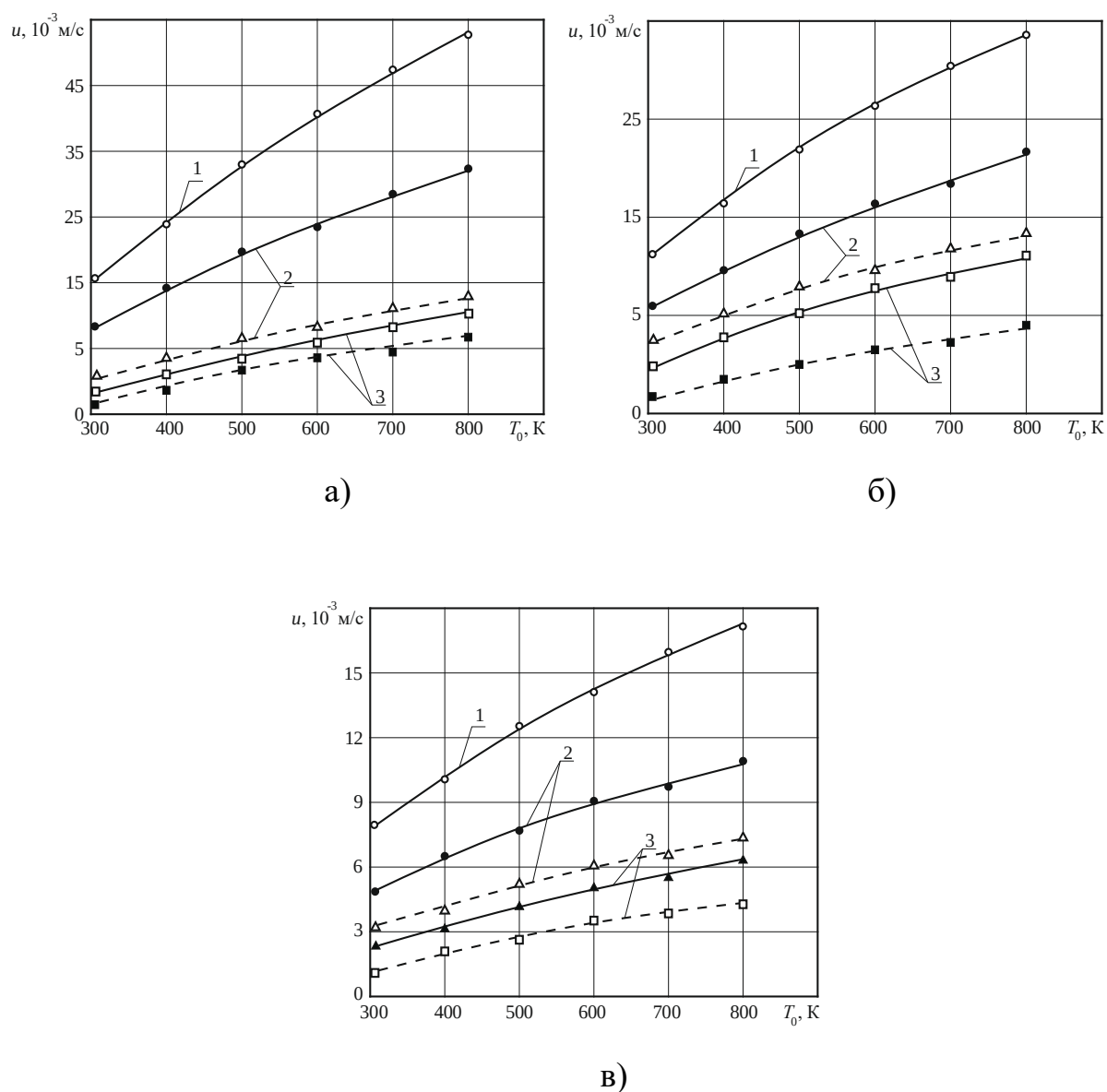
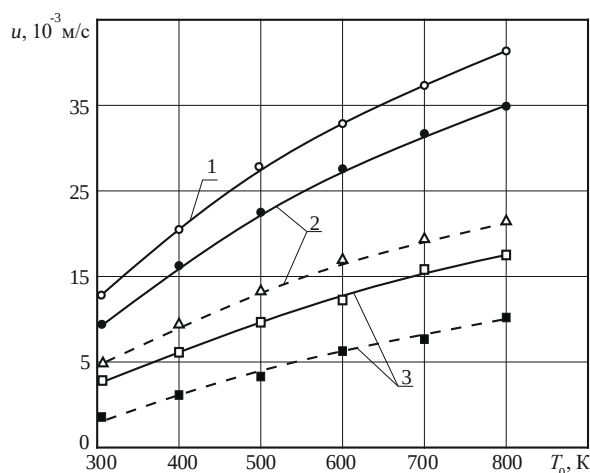
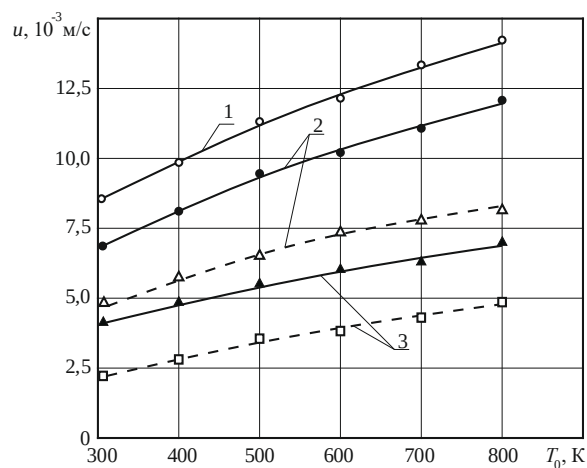


Рисунок 5.2 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками уротропіну (2) та метальдегіду (3) від температури нагріву ($d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,02$; - - - - $\varepsilon = 0,10$; а) – $\alpha = 0,5$; б) – $\alpha = 1,0$; в) – $\alpha = 1,6$; ○, ●, Δ, ▲, ■, □ – експериментальні дані.

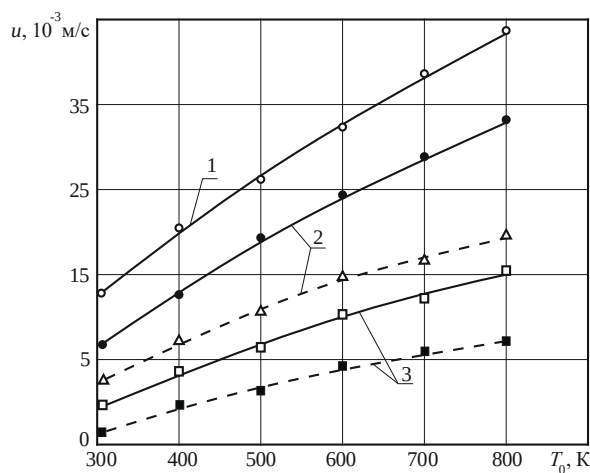


а)

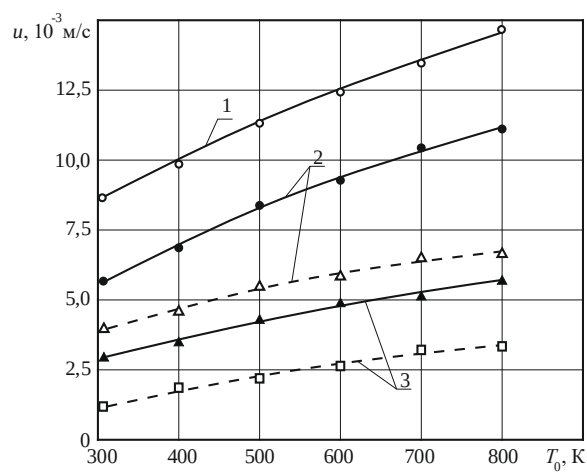


б)

Рисунок 5.3 - Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками нафталіну (2) та антрацену (3) від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — $\varepsilon = 0,20$; а) — $d_m = 74,5$ мкм; б) — $d_m = 182$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.



а)



б)

Рисунок 5.4 - Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками каніфолі (2) та ідиолу (3) від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,02$; — — — — $\varepsilon = 0,10$; а) — $d_m = 74,5$ мкм; б) — $d_m = 182$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

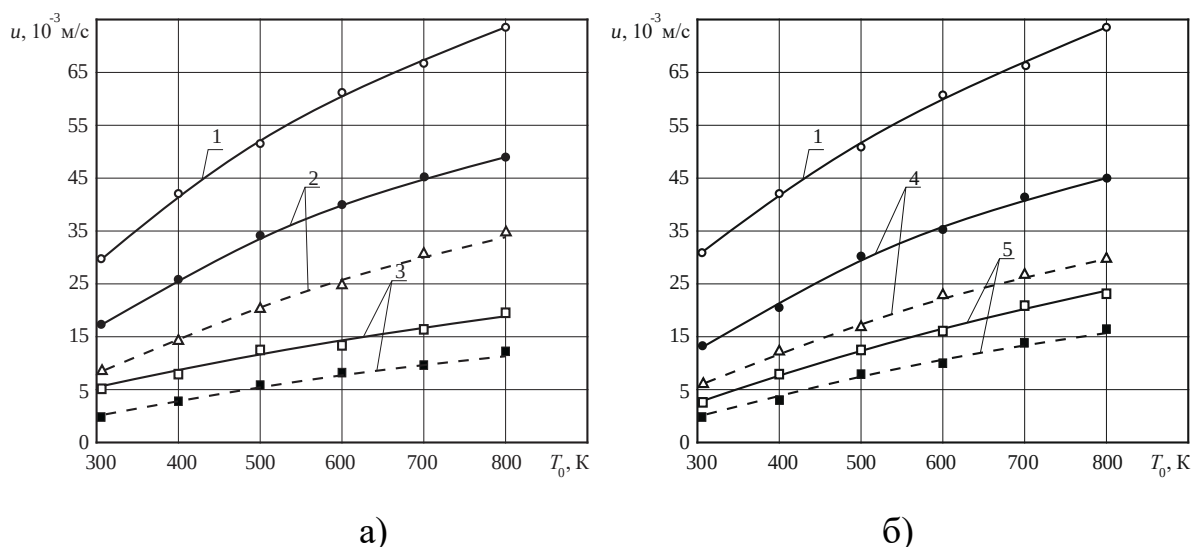


Рисунок 5.5 - Вплив зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками органічних речовин від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $d_m = 74,5$ мкм, $P = 10^7$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — $\epsilon = 0,05$; - - - - $\epsilon = 0,20$; а) – суміш з добавками парафіну (2) та стеарину (3); б) – суміш з добавками уротропіну (4) та метальдегіду (5); $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

Суміш $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + органічна добавка. Результати проведених досліджень свідчать, що характер впливу коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів, зовнішнього тиску та величини добавки на залежність $u(T_0)$ такий же, як й для розглянутих вище сумішей. На рис. 5.6 – 5.9 представлено експериментальні дані, які кількісно найбільш суттєво відрізняються від аналогічних даних для вказаних вище сумішей. З цих даних випливає, що при збільшенні T_0 від 293 К до 800 К швидкість горіння зростає у 1,5...2,7 рази; при цьому вплив α на характер залежності $u(T_0)$ при зростанні T_0 виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,6...2,1 рази), ніж для попередніх сумішей. Зменшення дисперсності порошку металевого пального також призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(T_0)$, але вже у меншому ступеню: збільшення значень d_m від 56 мкм до 306 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 2,3...2,5 рази та послаблення

залежності $u(T_0)$ у 1,4...1,7 раза. Дисперсність окиснювача в межах досліджених діапазонів зміни α величина також не впливає на залежність $u(T_0)$.

Збільшення зовнішнього тиску призводить вже до меншого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для розглядуваних значень α та d_m : зростання зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 1,7...2,5 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,7...1,9 раза. Введення у суміш органічних добавок у кількості до $\varepsilon = 0,20$ (для парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену) та $\varepsilon = 0,10$ (для уротропіну, метальдегіду, каніфолі, ідитолу) призводить до зменшення швидкості горіння у 1,1...3,2 раза та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,15... 1,2 раза: наприклад, зростання величини добавки від $\varepsilon = 0,05$ до $\varepsilon = 0,20$ призводить до зниження швидкості горіння у 2,9 раза для добавки антрацену, у 1,7 раза для добавки стеарину, у 1,2 раза для добавки нафталіну та у 1,1 раза для добавки парафіну; зростання величини добавки від $\varepsilon = 0,02$ до $\varepsilon = 0,10$ призводить до зниження швидкості горіння у 5,2 раза для добавки ідитолу, у 3,4 раза для добавки каніфолі, у 2,5 раза для добавки уротропіну та у 1,3 раза для добавки метальдегіду.

Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевого пального та окиснювача, температури нагріву та величини добавки органічних речовин на залежність швидкості горіння від зовнішнього тиску. При дослідженні залежності $u(P)$ найбільш докладно була розглянута суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 +$ органічна добавка. Для сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3 +$ органічна добавка характер залежності $u(P)$ та кількісний вплив на неї технологічних параметрів та зовнішніх чинників є такими ж, як для вказаної суміші. Тому для цих сумішей більш детально було вивчено кількісний вплив на швидкість горіння та її залежність від зовнішніх тисків тільки тих технологічних параметрів та зовнішніх чинників, які для досліджуваних діапазонів їх зміни є суттєвими.

Суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + органічна добавка. З результатів, наведених на рис. 5.10 – 5.15, випливає, що збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння у 1,4...3,2 раза; при цьому із зростанням P залежність $u(P)$ також підсилюється, але у меншій мірі, ніж залежність $u(T_0)$ при зростанні T_0 . Збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача призводить до помітного зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$ для усього досліджуваного діапазону зміни зовнішнього тиску: при збільшенні α від 0,5 до 2,5 величина швидкості горіння зменшується у 3,5...4,9 раза, а залежність $u(P)$ послаблюється у 2,1...2,3 раза. Збільшення дисперсності порошку металевого пального призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$: збільшення значень d_m від 74,5 мкм до 305 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 1,3...1,5 раза та послаблення залежності $u(P)$ у 1,2...1,4 раза. Зміна дисперсності порошку окиснювача, як й при розгляданні залежності $u(T_0)$, також незначно впливає на швидкість горіння та характер залежності $u(P)$. Збільшення температури нагріву призводить до суттєвого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(P)$ для усіх досліджуваних діапазонів зміни α та d_m : зміна температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 2,3...2,5 раза та підсилення залежності $u(P)$ у 1,3...1,6 раза. Введення у суміш добавок органічних речовин також призводить до значного зменшення швидкості горіння та деякому послабленню залежності $u(P)$: зростання величини добавки до $\varepsilon = 0,20$ призводить до зменшення швидкості горіння у 1,4 раза для добавки парафіну, у 2,3 раза – для добавки стеарину, у 1,5 раза – для добавки нафталіну та у 3,3 раза – для добавки антрацену; зростання величини добавки до $\varepsilon = 0,10$ призводить до зменшення швидкості горіння у 5,3 разів для добавки ідиолу, у 3,7 раза для добавки каніфолі, у 2,5 раза для добавки уротропіну та у 1,4 раза для добавки метальдегіду; до послаблення залежності $u(P)$ у 1,2...1,3 раза незалежно від природи добавки.

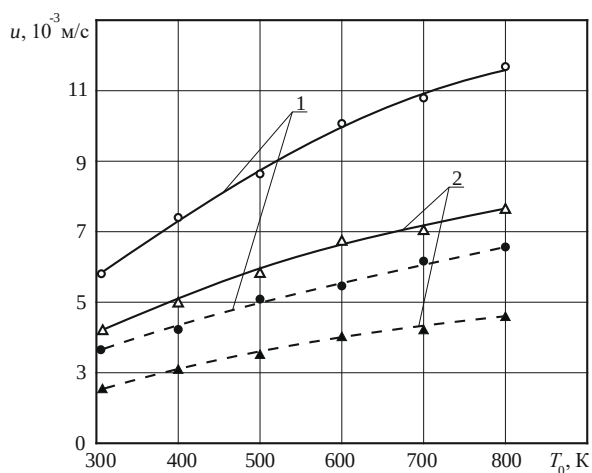


Рисунок 5.6 - Вплив добавок парафіну на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

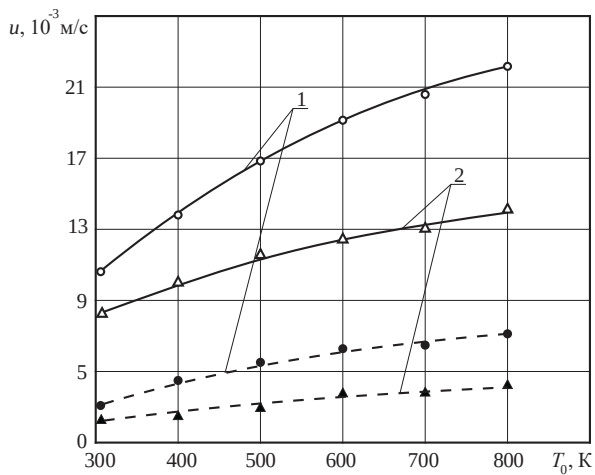


Рисунок 5.7 - Вплив добавок стеарину на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^7$ Па): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,10$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

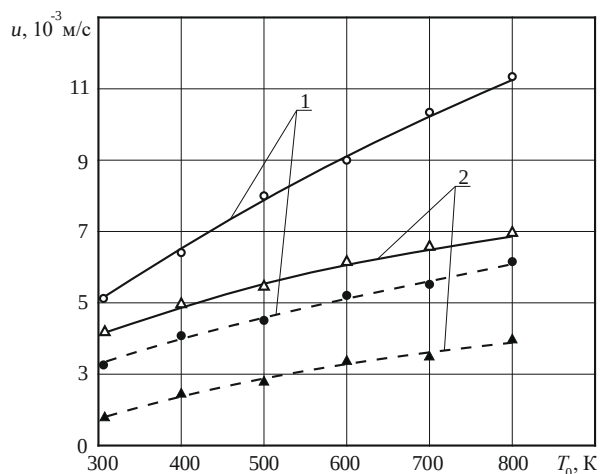


Рисунок 5.8 - Вплив добавок уротропіну на залежність швидкості горіння сумішей $Al + NaNO_3$ від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — — суміш без добавки; — — — — $\varepsilon = 0,10$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

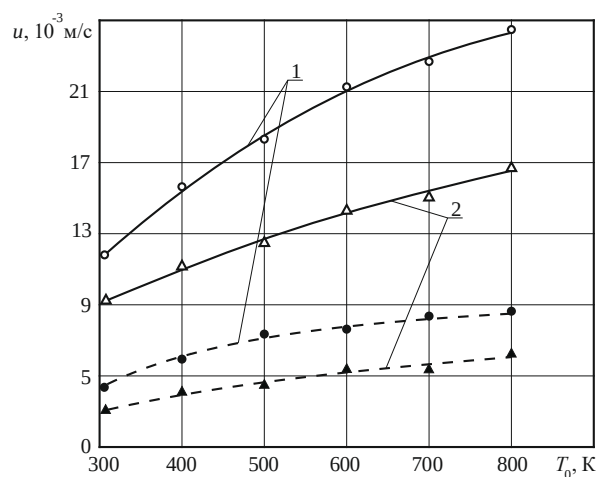


Рисунок 5.9 - Вплив добавок метальдегіду на залежність швидкості горіння сумішей $Al + NaNO_3$ від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_{ок} = 106$ мкм, $P = 10^7$ Па): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — — суміш без добавки; — — — — $\varepsilon = 0,10$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

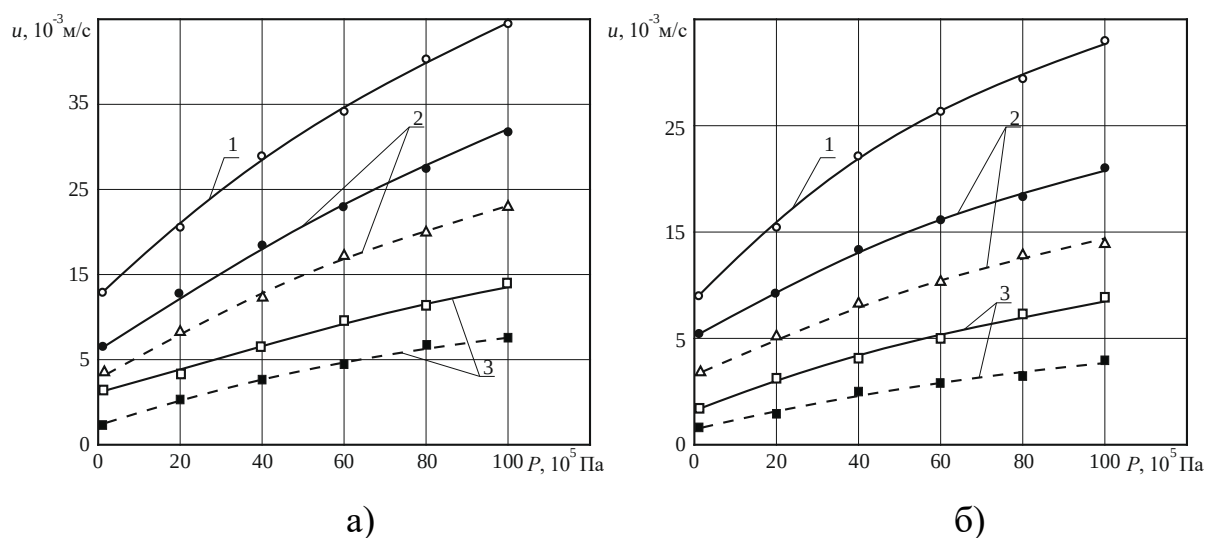


Рисунок 5.10 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей Mg + NaNO₃ з добавками парафіну (2) та стеарину (3) від зовнішнього тиску ($d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 100$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — $\varepsilon = 0,20$; а) — $\alpha = 0,5$; б) — $\alpha = 1,0$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

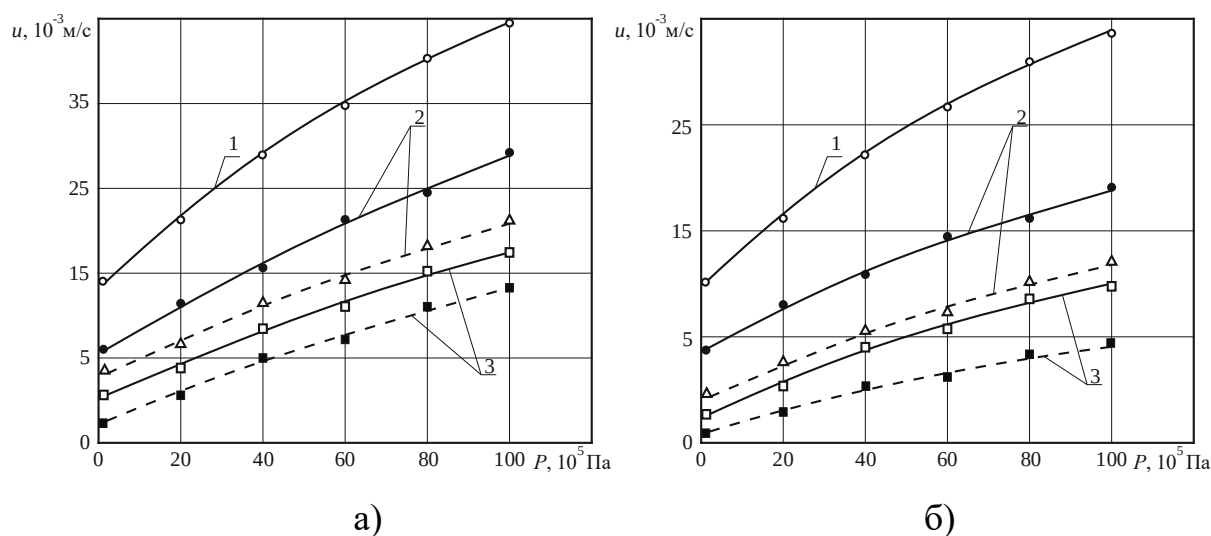


Рисунок 5.11 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей Mg + NaNO₃ з добавками уротропіну (2) та метальдегіду (3) від зовнішнього тиску ($d_m = 74,5$ мкм, $d_{ок} = 100$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,5$; — — — — $\varepsilon = 1,0$; а) — $\alpha = 0,5$; б) — $\alpha = 1,0$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

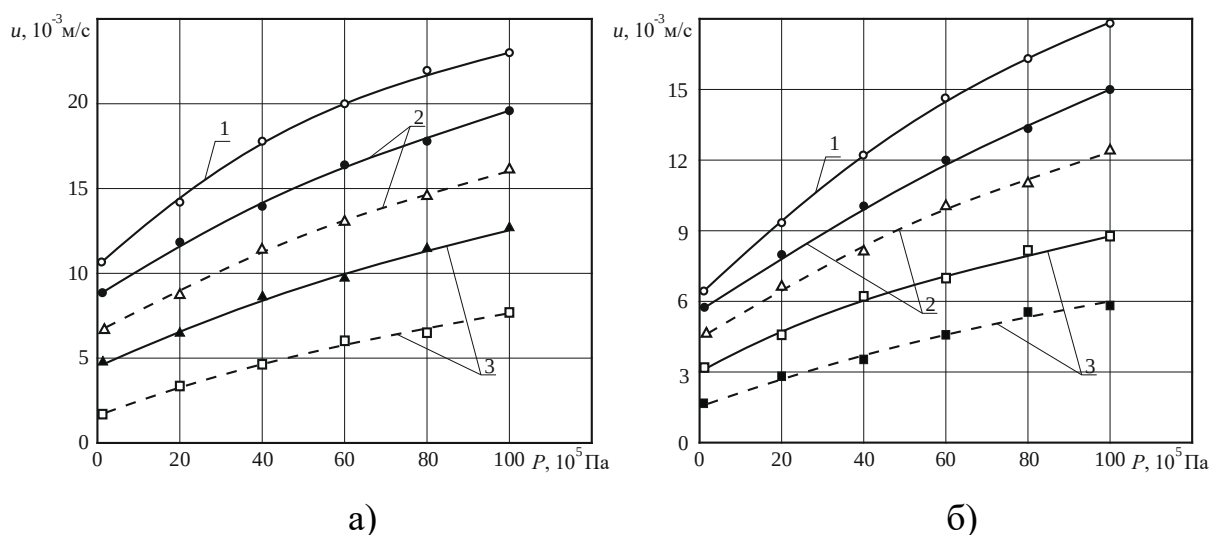


Рисунок 5.12 - Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками нафталіну (2) та антрацену (3) від зовнішнього тиску ($\alpha = 0,8$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — $\varepsilon = 0,20$; а) — $d_m = 74,5$ мкм; б) — $d_m = 182$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacksquare$, $\square$, $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

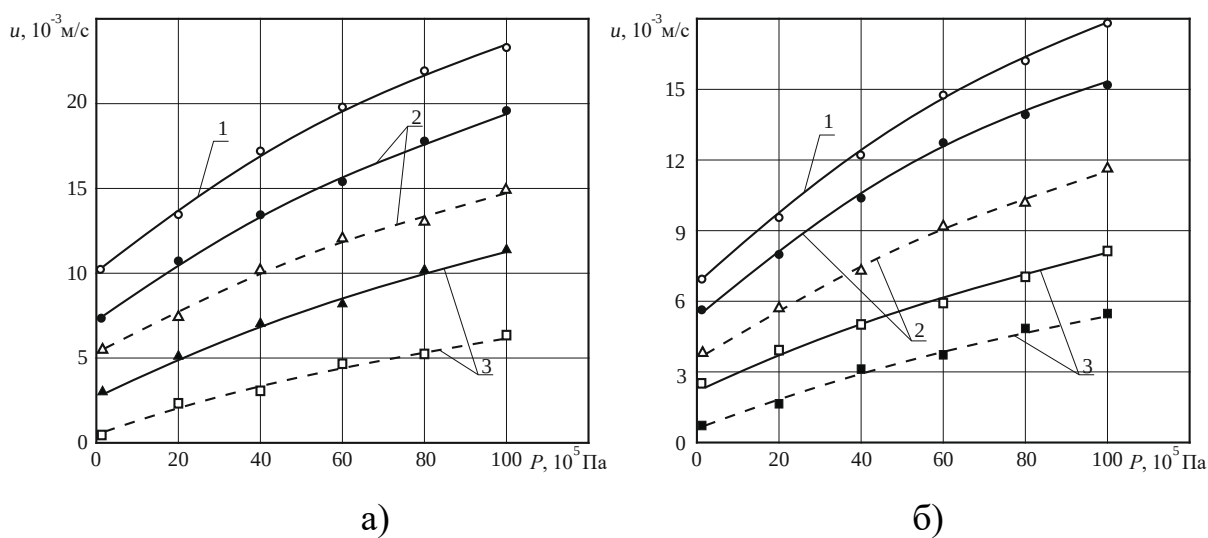


Рисунок 5.13 - Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками каніфолі (2) та ідитолу (3) від зовнішнього тиску ($\alpha = 0,8$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – суміш без добавки; — — — $\varepsilon = 0,02$; — — — — $\varepsilon = 0,01$; а) — $d_m = 74,5$ мкм; б) — $d_m = 182$ мкм; $\circ$, $\bullet$, $\blacktriangle$, Δ , $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

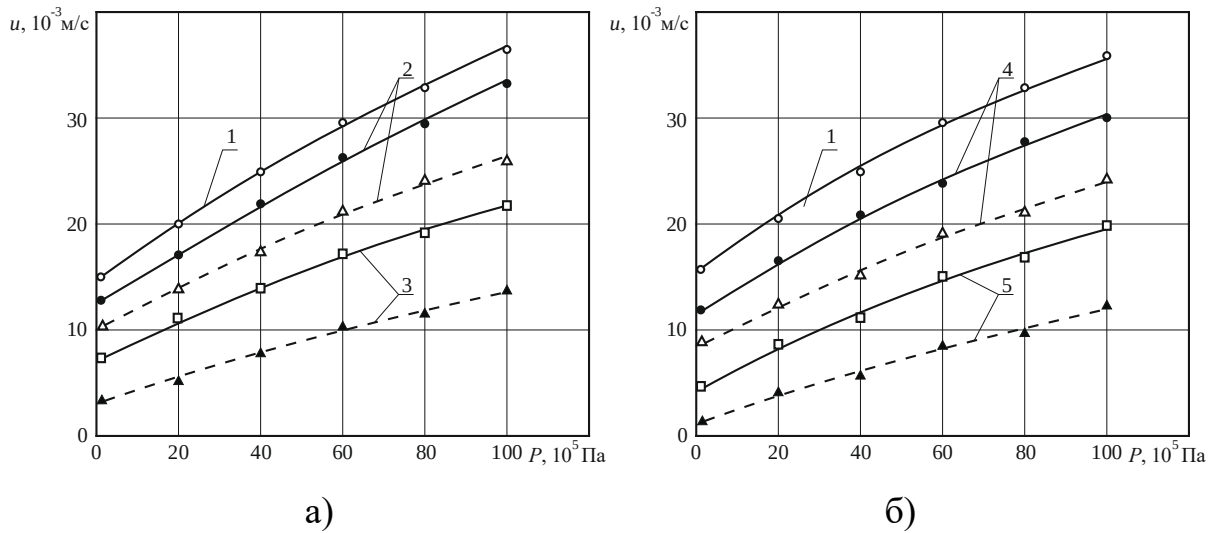


Рисунок 5.14 - Вплив температури нагріву на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками нафталіну, антрацену, каніфолі та ідитолу від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $d_m = 74,5$ мкм, $T_0 = 800$ К): 1 – суміш без добавки; а) – суміш з добавками нафталіну (2) та антрацену (3), ——— $\epsilon = 0,05$; ——— $\epsilon = 0,20$; б) – суміш з добавками каніфолі (4) та ідитолу (5), ——— $\epsilon = 0,02$; ——— $\epsilon = 0,10$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\square$, $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

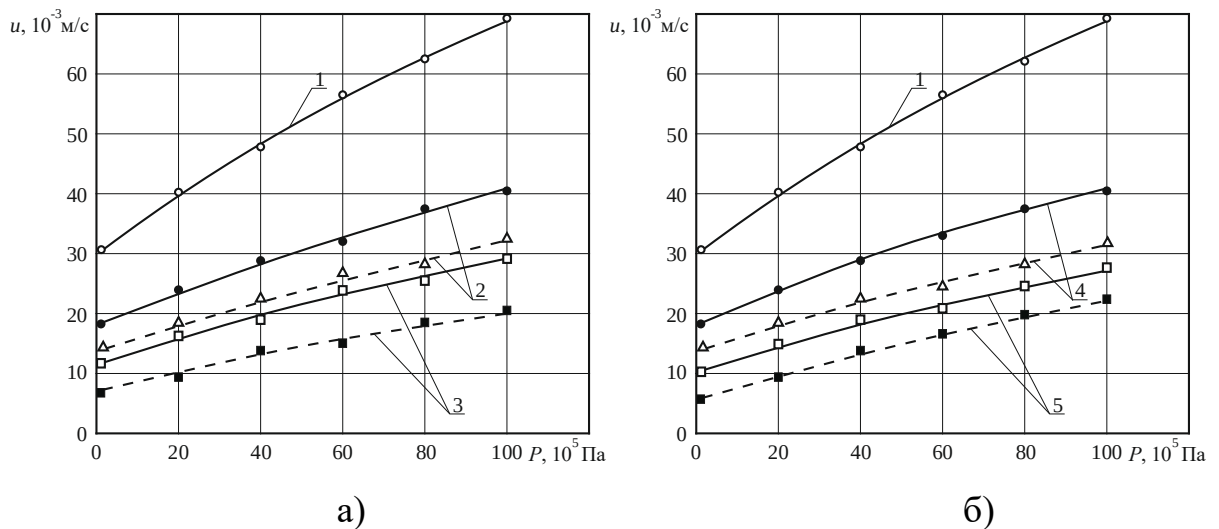


Рисунок 5.15 - Вплив температури нагріву на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками парафіну, стеарину, уротропіну та метальдегіду від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $d_m = 74,5$ мкм, $T_0 = 700$ К): 1 – суміш без добавки; а) – суміш з добавками парафіну (2) та стеарину (3), ——— $\epsilon = 0,05$; ——— $\epsilon = 0,20$; б) – суміш з добавками уротропіну (4) та метальдегіду (5), ——— $\epsilon = 0,02$; ——— $\epsilon = 0,10$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

Суміш $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + органічна добавка. Проведені дослідження, також, як і для залежності $u(T_0)$, свідчать, що вплив коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів, температури нагріву та величини добавки органічних речовин на залежність $u(P)$ має той же характер, що й для розглянутих вище сумішей. На рис. 5.16 – 5.19 представлено експериментальні дані, які кількісно помітно відрізняються від аналогічних даних для розглядуваних вище сумішей. Згідно цих даних, збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння вже у 1,3... 2,1 раза; при цьому вплив α характер залежності $u(P)$ при збільшенні P також виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,2...1,5 раза), ніж для розглядуваних вище сумішей. Зменшення дисперсності порошку металевого пального також призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$, але вже у меншому ступеню: зменшення значень d_m від 306 мкм до 56 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,8...2,1 раза та посилення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 раза. Зменшення дисперсності порошку окиснювача надає аналогічного впливу на швидкість горіння та на характер залежності $u(P)$. Збільшення температури нагріву також призводить до зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(P)$, але вже у меншому ступені: зростання температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до збільшення швидкості горіння у 1,5...1,9 раза та підсилення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 раза. Введення у суміш добавок органічних речовин також призводить до зменшення швидкості горіння та невеликого послаблення залежності $u(P)$: наприклад, збільшення величини добавки в діапазоні $\varepsilon = 0,02...0,20$ призводить до зниження швидкості горіння у 1,3 раза для добавки парафіну, у 2,1 раза – для добавки стеарину, у 2,5 раза для добавки уротропіну, у 1,4 раза для добавки метальдегіду, а також до послаблення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 раза незалежно від природи добавки.

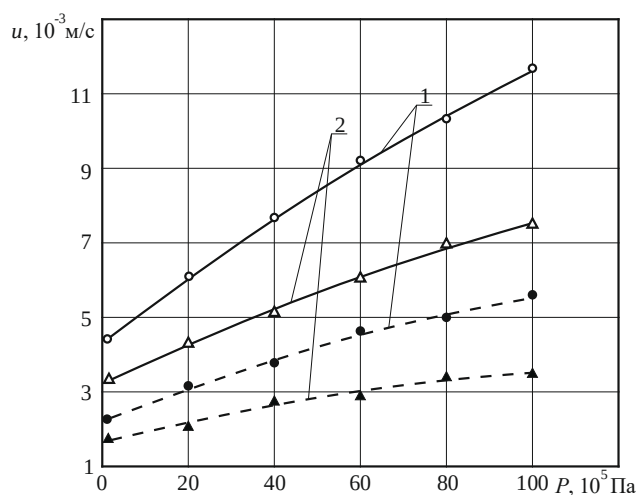


Рисунок 5.16 - Вплив добавок парафіну на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 700$ К): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — — суміш без добавки; — — — — $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

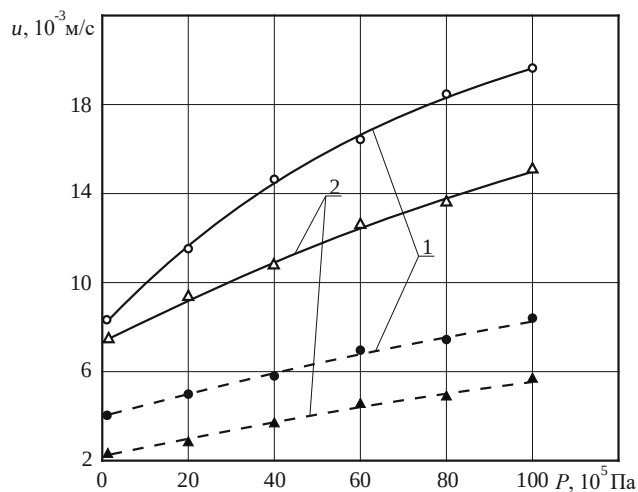


Рисунок 5.17 - Вплив добавок стеарину на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 800$ К): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — — суміш без добавки; — — — — $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

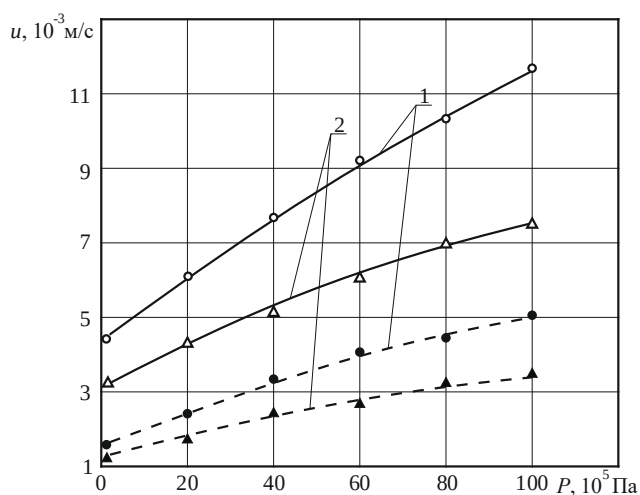


Рисунок 5.18 - Вплив добавок уротропіну на залежність швидкості горіння сумішей Al + NaNO₃ від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 700$ K): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — суміш без добавки; - - - - $\varepsilon = 0,10$; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

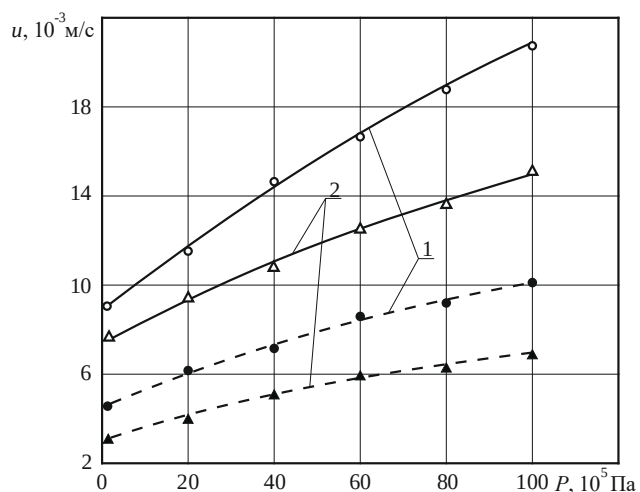


Рисунок 5.19 - Вплив добавок метальдегіду на залежність швидкості горіння сумішей Al + NaNO₃ від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм, $T_0 = 800$ K): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — — суміш без добавки; - - - - $\varepsilon = 0,10$; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

Таким чином, за ступенем зменшення швидкості та стабілізації процесу горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски) добавки органічних речовин можна розташувати у наступний ряд: ідитол > каніфоль > антрацен > уротропін > стеарин > метальдегід > нафталін > парафін.

На практиці отримані результати досліджень можуть бути використані на стадії виготовлення зарядів сумішей шляхом регулювання властивостями та величиною добавок органічних речовин у суміші та робити їх менш чутливими до можливих термічних дій при зберіганні, транспортуванні та застосуванні піротехнічних виробів на їх основі.

5.2. Закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння нітратно-металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин

Вплив технологічних параметрів та зовнішніх умов на залежність швидкості горіння сумішей від величини добавок фторидів металів. Залежності швидкості горіння сумішей від величини добавки фториду металу будемо розглядати для наступних діапазонів зміни технологічних параметрів їх зарядів, що використовуються у піротехнічному виробництві та притаманних зовнішнім термічним впливам [35, 144]: коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,5 \dots 1,5$; величини добавки $\varepsilon = 0 \dots 0,1$; середнього розміру частинок металевого пального $d_m = 74,5 \dots 305$ мкм (для частинок Mg) та $d_m = 56 \dots 306$ мкм (для частинок Al); середнього розміру частинок окиснювача $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм.

Суміші Mg + NaNO₃ + добавки LiF, NaF, BaF₂, SrF₂. В результаті проведених експериментальних досліджень (рис. 5.20 – 5.22) встановлено, що залежність $u(\varepsilon)$ має максимум u_{max} при $\varepsilon = \varepsilon_{max}$, положення якого не залежить від параметрів α , d_m та T_0 (табл. 5.1, 5.2). При збільшенні значень цих параметрів відбуваються тільки кількісні зміни швидкості горіння, що не

впливають на характер кривої $u(\varepsilon)$: при зростанні α від $\alpha = 0,5$ до $\alpha = 1,5$ відбувається зменшення швидкості горіння в усіх характерних точках кривої ($u|_{\varepsilon=0}$ – у 1,6 раза, u_{max} – у 1,5...1,7 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 1,1...1,5 раза); при збільшенні d_m від $d_m = 74,5$ мкм до $d_m = 305$ мкм також спостерігається зменшення $u|_{\varepsilon=0}$ у 1,9 раза, u_{max} – у 1,8...1,9 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 1,7...1,8 раза; при зростанні T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К відбувається вже збільшення $u|_{\varepsilon=0}$ у 2,3 раза, u_{max} – у 2,2...2,6 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 2,1...2,3 раза.

Крім цього, встановлено, що на відміну від T_0 , збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить не тільки до кількісної зміни швидкості горіння, а й до зміни характеру залежності $u(\varepsilon)$: тільки для добавок LiF спостерігається зміщення положення максимуму на кривій $u(\varepsilon)$ у бік більших значень ε (ε_{max} зміщується від $\varepsilon_{max} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ до $\varepsilon_{max} = 2,9 \cdot 10^{-2}$), а для добавок NaF, BaF₂, SrF₂ вказаного максимуму на кривій $u(\varepsilon)$ взагалі не спостерігається в межах розглядуваних значень ε ; при цьому також відбувається зростання $u|_{\varepsilon=0}$ у 2,7 раза, u_{max} – у 3,1 раза (тільки для добавок LiF) та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 2,6... 2,7 раза.

Зі збільшенням величини ε від $\varepsilon = 0$ до ε_{max} швидкість горіння суміші збільшується у 2,3 раза для добавок LiF, у 1,7 раза – для добавок NaF, у 1,5 раза – для добавок BaF₂ та у 1,3 раза – для добавок SrF₂. Зростання ж величини ε від ε_{max} до $\varepsilon = 0,1$ призводить вже до зменшення швидкості горіння суміші у 1,5 раза для добавок LiF, у 1,4 раза – для добавок NaF, у 1,3 раза – для добавок BaF₂ та у 1,2 раза – для добавок SrF₂.

Таким чином, за ступенем впливу на швидкість горіння сумішей Mg + NaNO₃ добавки LiF, NaF, BaF₂ та SrF₂ можна розташувати у вигляді наступного ряду

$$\text{LiF} > \text{NaF} > \text{BaF}_2 > \text{SrF}_2. \quad (5.1)$$

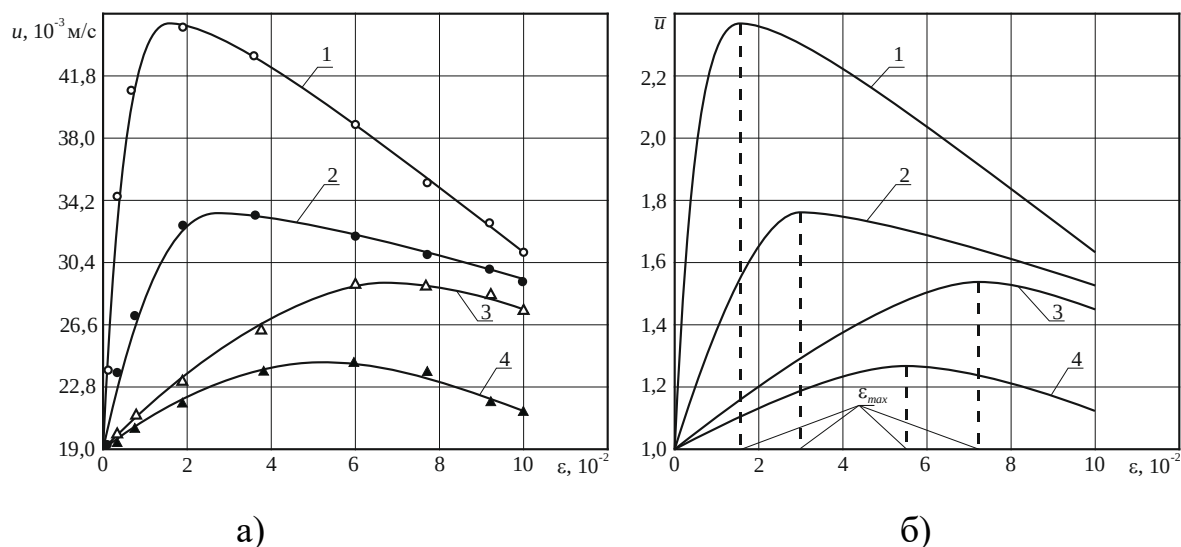


Рисунок 5.20 - Вплив природи та величини добавки фториду металу на швидкість горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ ($\alpha = 0,5$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – LiF ; 2 – NaF ; 3 – BaF_2 ; 4 – SrF_2 : а) – залежність $u(\varepsilon)$; б) – залежність $\bar{u}(\varepsilon)$ ($\bar{u} = \frac{u}{u_0}$, де $u_0 = u|_{\varepsilon=0}$ – суміш без добавок); $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

Суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + добавки AlF_3 , NaF , SrF_2 , BaF_2 . Результати експериментальних досліджень представлено на рис. 5.23 – 5.25. З цих даних видно, що залежність $u(\varepsilon)$, на відміну від розглянутих вище сумішей, має мінімум u_{min} при $\varepsilon = \varepsilon_{min}$, положення якого також не залежить від параметрів α , d_m та T_0 (табл. 5.3, 5.4).

Збільшення значень вказаних параметрів також призводить до кількісних змін швидкості горіння, не впливаючи на характер залежності $u(\varepsilon)$: збільшення α від $\alpha = 1,0$ до $\alpha = 1,5$ призводить до зменшення $u|_{\varepsilon=0}$ у 1,5 раза, u_{min} – у 1,6...1,8 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 1,5...1,7 раза; зростання d_m від $d_m = 56$ мкм до $d_m = 306$ мкм також приводить до зниження $u|_{\varepsilon=0}$ у 2,2 раза, u_{min} – у 2,2...2,5 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 2,3...2,6 раза; збільшення T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К призводить вже до зростання $u|_{\varepsilon=0}$ у 2,3 раза, u_{min} – у 2,1...2,2 раза та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 2,2...2,4 раза.

Також, як і у випадку розглянутих вище сумішей, збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить вже не тільки до зростання $u|_{\varepsilon=0}$ у 2,5 раза, u_{min} – у 2,4 раза (тільки для добавок BaF_2) та $u|_{\varepsilon=0,1}$ – у 2,3...2,4 раза, а також й до якісної зміни характеру кривої $u(\varepsilon)$. При цьому тільки для добавок BaF_2 спостерігається зміщення положення мінімуму на кривій $u(\varepsilon)$ у бік більших ε (ε_{min} зміщується від $\varepsilon_{min} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ до $\varepsilon_{min} = 6,1 \cdot 10^{-2}$), а для добавок AlF_3 , NaF , SrF_2 аналогічні мінімуми на кривій $u(\varepsilon)$ відсутні.

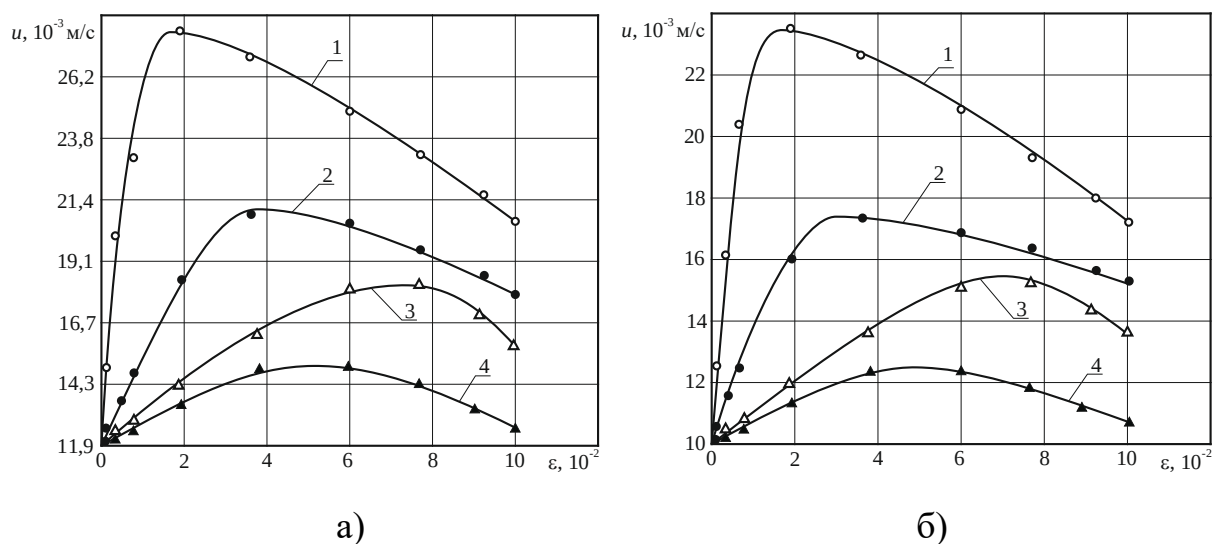


Рисунок 5.21 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача та дисперсності металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від величини добавок фторидів металів ($d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – LiF ; 2 – NaF ; 3 – BaF_2 ; 4 – SrF_2 ; а) – $\alpha = 1,5$; $d_m = 74,5$ мкм; б) – $\alpha = 0,5$; $d_m = 305$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

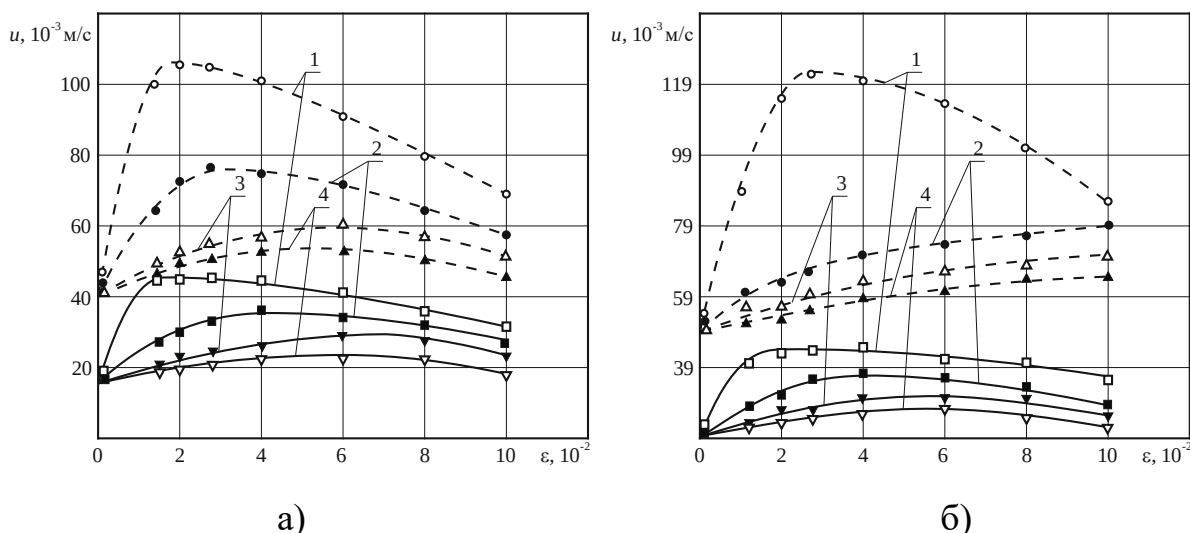


Рисунок 5.22 - Вплив підвищеної температури нагріву та зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від величини добавок фторидів металів ($\alpha = 0,5$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – LiF ; 2 – NaF ; 3 – BaF_2 ; 4 – SrF_2 : а) — — — — — $T_0 = 293$ К; — — — — — $T_0 = 800$ К, $P = 10^5$ Па; б) — — — — — $P = 10^5$ Па; — — — — — $P = 10^7$ Па, $T_0 = 293$ К; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$, $\blacktriangledown$, $\triangledown$ – експериментальні дані.

Отже, із зростанням величини ε від $\varepsilon = 0$ до ε_{min} швидкість горіння суміші зменшується у 1,9 раза для добавок BaF_2 , у 1,6 раза – для добавок SrF_2 , у 1,5 раза – для добавок NaF та у 1,3 раза – для добавок AlF_3 . Збільшення ж величини ε від $\varepsilon = \varepsilon_{min}$ до $\varepsilon = 0,1$ призводить вже до зростання швидкості горіння суміші у 1,5 раза для добавок BaF_2 , у 1,4 раза – для добавок SrF_2 , у 1,3 раза – для добавок NaF та у 1,2 раза – для добавок AlF_3 .

Тому за ступенем впливу на швидкість горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ добавки AlF_3 , NaF , SrF_2 та BaF_2 також розташовуються у вигляді ряду

$$\text{BaF}_2 > \text{SrF}_2 > \text{NaF} > \text{AlF}_3. \quad (5.2)$$

Таблиця 5.1

Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α та середнього розміру частинок металевого пального d_m на значення характерних параметрів кривої $u(\varepsilon)$ для суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + добавка фториду металу ($d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па)

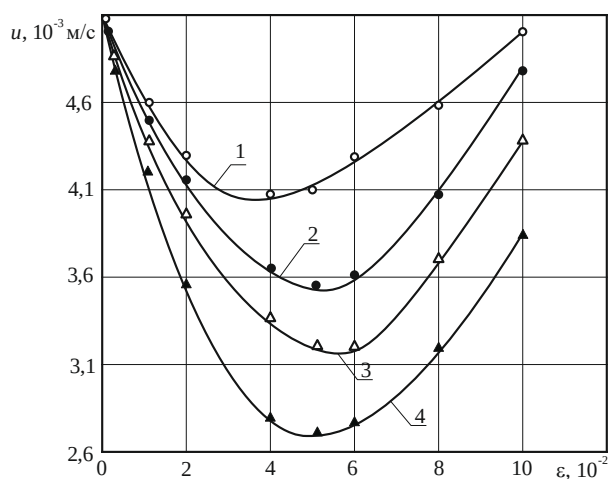
Параметр Фторид металу	$\varepsilon_{max}, 10^{-2}$	$u _{\varepsilon=0}, 10^{-3}$ м/с	$u_{max}, 10^{-3}$ м/с	$u _{\varepsilon=0,1}, 10^{-3}$ м/с
Для $\alpha = 0,5; d_m = 74,5$ мкм				
LiF	1,6	19	40,3	31,4
NaF	3,1	19	33,4	28,9
BaF ₂	7,3	19	28,5	26,8
SrF ₂	5,4	19	24,3	21,9
Для $\alpha = 1,5; d_m = 74,5$ мкм				
LiF	1,7	11,9	27,2	20,3
NaF	3,3	11,9	26,9	18,1
BaF ₂	7,4	11,9	17,6	15,7
SrF ₂	5,5	11,9	15,3	13,7
Для $\alpha = 0,5; d_m = 305$ мкм				
LiF	1,4	10	21,2	16,5
NaF	2,9	10	17,6	15,2
BaF ₂	7,2	10	15,1	14,3
SrF ₂	5,3	10	12,8	11,5

Примітка. Характерні параметри кривої $u(\varepsilon)$: ε_{max} – значення ε , що відповідає положенню максимуму кривої $u(\varepsilon)$; $u|_{\varepsilon=0}$ – швидкість горіння суміші без добавки; u_{max} – максимальне значення швидкості горіння суміші при $\varepsilon = \varepsilon_{max}$; $u|_{\varepsilon=0,1}$ – швидкість горіння суміші при $\varepsilon = 0,1$.

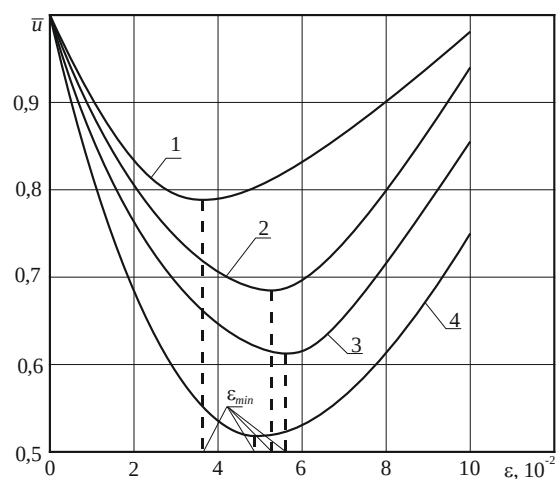
Таблиця 5.2

Вплив підвищених температур нагріву T_0 та зовнішніх тисків P на значення характерних параметрів кривої $u(\varepsilon)$ для суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + добавка фториду металу ($\alpha = 0,5$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм)

Параметр Фторид металу	$\varepsilon_{max}, 10^{-2}$	$u _{\varepsilon=0}, 10^{-3}$ м/с	$u_{max}, 10^{-3}$ м/с	$u _{\varepsilon=0,1}, 10^{-3}$ м/с
Для $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па				
LiF	1,6	19	40,3	31,4
NaF	3,1	19	33,4	28,9
BaF ₂	7,3	19	28,5	26,8
SrF ₂	5,4	19	24,3	21,9
Для $T_0 = 800$ К; $P = 10^5$ Па				
LiF	1,8	43,7	105,7	71,2
NaF	3,2	43,7	76,8	59,5
BaF ₂	7,4	43,7	63,6	53,4
SrF ₂	5,6	43,7	55,9	45,3
Для $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па				
LiF	2,9	51,3	121,9	84,7
NaF	> 0,1	51,3	—	78,2
BaF ₂	> 0,1	51,3	—	72,5
SrF ₂	> 0,1	51,3	—	59,3



а)



б)

Рисунок 5.23 - Вплив природи та величини добавки фториду металу на швидкість горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ ($\alpha = 1,0$; $d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – AlF_3 ; 2 – NaF ; 3 – SrF_2 ; 4 – BaF_2 : а) – залежність $u(\varepsilon)$; б) – залежність $\bar{u}(\varepsilon)$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

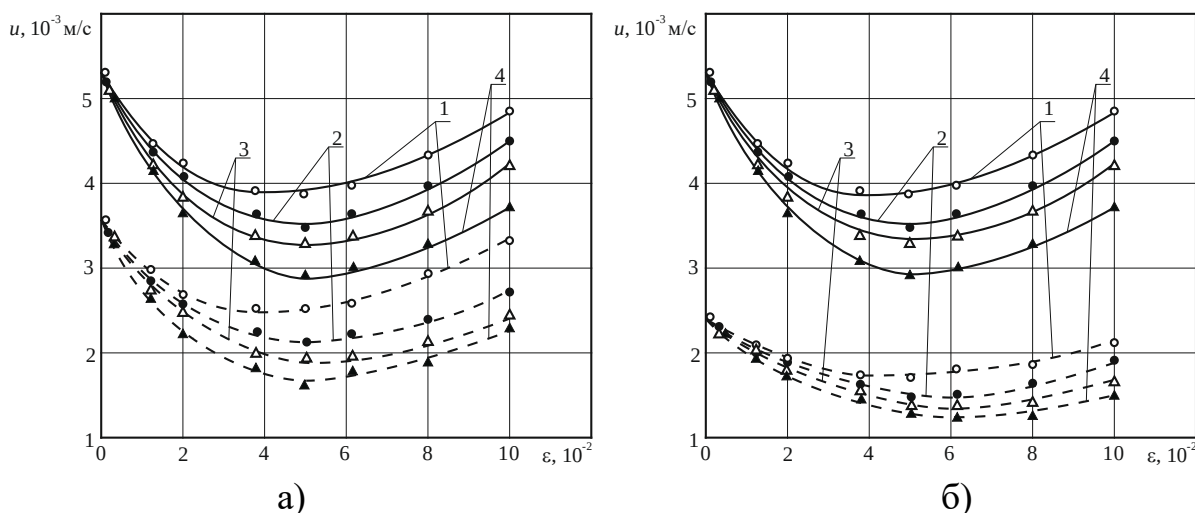


Рисунок 5.24 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача (а) та дисперсності (б) металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від величини добавок фторидів металів ($d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – AlF_3 ; 2 – NaF ; 3 – SrF_2 ; 4 – BaF_2 : а) — $\alpha = 1,0$; — — — $\alpha = 1,5$, $d_m = 56$ мкм; б) — $d_m = 56$ мкм; — — — $d_m = 306$ мкм, $\alpha = 1,0$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

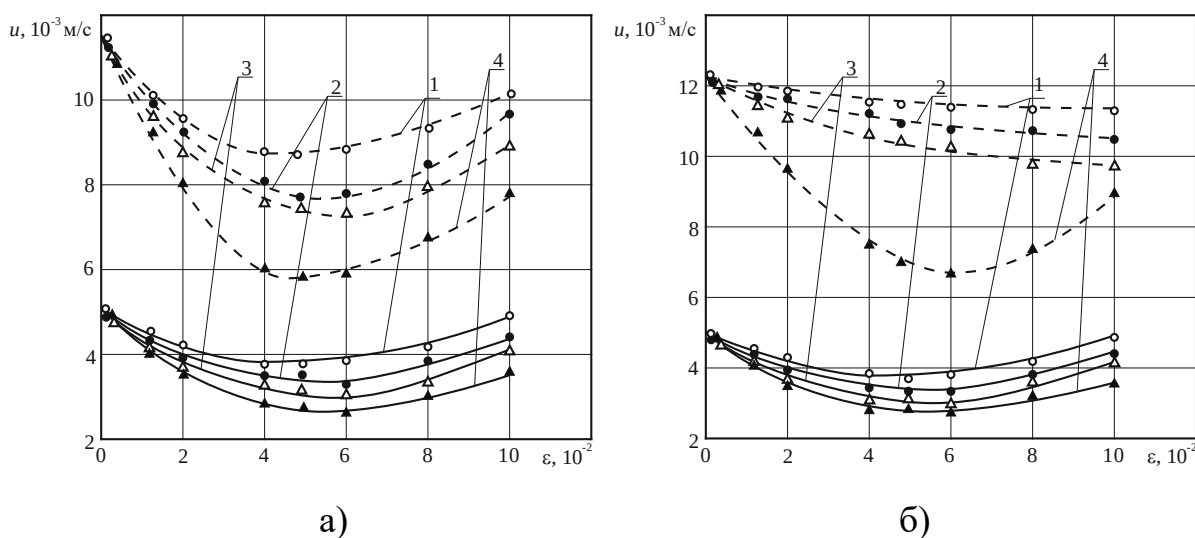


Рисунок 5.25 - Вплив підвищеної температури нагріву та зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від величини добавок фторидів металів ($\alpha = 1,0$; $d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – AlF_3 ; 2 – NaF ; 3 – SrF_2 ; 4 – BaF_2 : а) — $T_0 = 293$ К; — — — $T_0 = 800$ К, $P = 10^5$ Па; б) — $P = 10^5$ Па; — — — $P = 10^7$ Па, $T_0 = 293$ К; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

Вплив добавок фторидів металів на швидкість та режими горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Розглянемо вплив добавок фторидів металів на залежності швидкості горіння сумішей від підвищених температур нагріву T_0 (до 800 K) та зовнішніх тисків P (до 10^7 Па), які характерні для спостережних на практиці зовнішніх термічних впливів [35, 144] та визначають режими процесу розвитку їх горіння у цих умовах. Залежності $u(T_0, P)$ дослідимо для трьох характерних значень величини добавки ε : $\varepsilon = 0$ (суміш добавки); $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ (величина добавки, при якій швидкість горіння суміші досягає максимального значення u_{max}); $\varepsilon = 0,1$ (гранично допустиме значення величини добавки, що використовується на практиці).

Суміші $Mg + NaNO_3$ + добавки LiF, NaF, BaF_2, SrF_2 . З результатів проведених експериментальних досліджень (рис. 4.26 – 4.29) випливає, що підвищення T_0 від $T_0 = 293$ K до $T_0 = 800$ K, а також зовнішнього тиску P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па для розглянутих значень $\varepsilon = 0$; $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ та $\varepsilon = 0,1$ призводить до зростання швидкості горіння сумішей у 2,2...2,3 раза (для T_0) та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,4...1,5 раза, а також у 2,6...3,1 раза (для P) та підсилення залежності $u(P)$ у 1,5...1,6 раза. При цьому при зростанні α від $\alpha = 1,0$ до $\alpha = 1,5$ швидкість горіння сумішей зменшується у 1,5...1,7 раза, а залежності $u(T_0, P)$ послаблюються у 1,2...1,3 раза. Збільшення d_m від $d_m = 74,5$ мкм до $d_m = 182$ мкм також призводить до зменшення швидкості горіння сумішей у 1,7...1,9 раза та послаблення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,3...1,4 раза.

Таблиця 5.3

Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α та середнього розміру частинок металевого пального d_m на значення характерних параметрів кривої $u(\varepsilon)$ для суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + добавка фториду металу ($d_{ок} = 106$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па)

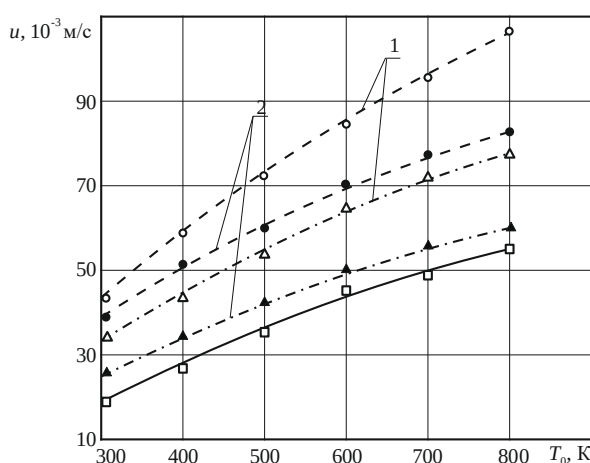
Параметр Фторид металу	$\varepsilon_{min}, 10^{-2}$	$u _{\varepsilon=0}, 10^{-3}$ м/с	$u_{min}, 10^{-3}$ м/с	$u _{\varepsilon=0,1}, 10^{-3}$ м/с
Для $\alpha = 1,0$; $d_m = 56$ мкм				
AlF_3	3,7	5,1	3,9	4,8
NaF	5,6	5,1	3,5	4,5
SrF_2	5,9	5,1	3,1	4,2
BaF_2	4,8	5,1	2,7	3,6
Для $\alpha = 1,5$; $d_m = 56$ мкм				
AlF_3	3,8	3,2	2,4	3,1
NaF	5,5	3,2	2,1	2,7
SrF_2	5,7	3,2	1,7	2,5
BaF_2	4,9	3,2	1,5	2,2
Для $\alpha = 1,0$; $d_m = 306$ мкм				
AlF_3	3,5	2,3	1,7	2,1
NaF	5,8	2,3	1,5	1,9
SrF_2	6,1	2,3	1,2	1,7
BaF_2	4,9	2,3	1,1	1,4

Примітка. Характерні параметри кривої $u(\varepsilon)$: ε_{min} – значення ε , що відповідає положенню мінімуму кривої $u(\varepsilon)$; u_{min} – мінімальне значення швидкості горіння суміші при $\varepsilon = \varepsilon_{min}$.

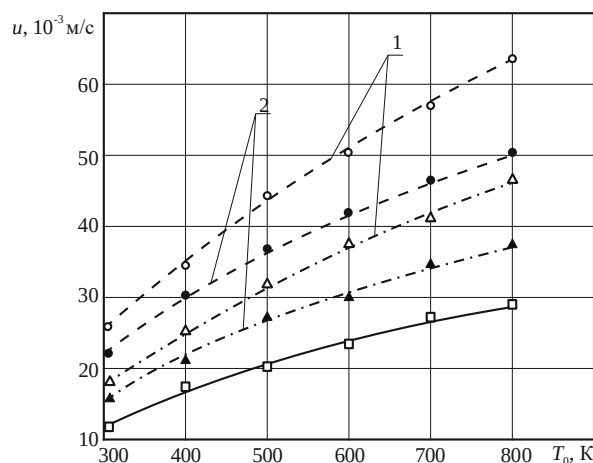
Таблиця 5.4

Вплив підвищених температур нагріву T_0 та зовнішніх тисків P на значення характерних параметрів кривої $u(\varepsilon)$ для суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + добавка фториду металу ($\alpha = 0,5$; $d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм)

Параметр Фторид металу	$\varepsilon_{min}, 10^{-2}$	$u _{\varepsilon=0}, 10^{-3}$ м/с	$u_{min}, 10^{-3}$ м/с	$u _{\varepsilon=0,1}, 10^{-3}$ м/с
Для $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па				
AlF_3	3,7	5,1	3,9	4,8
NaF	5,6	5,1	3,5	4,5
SrF_2	5,9	5,1	3,1	4,2
BaF_2	4,8	5,1	2,7	3,6
Для $T_0 = 800$ К; $P = 10^5$ Па				
AlF_3	3,4	11,2	8,6	10,1
NaF	5,3	11,2	7,7	9,9
SrF_2	6,2	11,2	6,8	9,1
BaF_2	4,5	11,2	5,9	7,9
Для $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па				
AlF_3	$> 0,1$	12,2	—	11,5
NaF	$> 0,1$	12,2	—	10,8
SrF_2	$> 0,1$	12,2	—	10,1
BaF_2	6,1	12,2	6,5	8,6



а)



б)

Рисунок 5.26 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками LiF та NaF від температури нагріву ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $P = 10^5$ Па): 1 – LiF ; 2 – NaF ; — – суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); — — — — $\varepsilon = \varepsilon_{max}$; - - - - - $\varepsilon = 0,1$; а) – $\alpha = 0,5$; б) – $\alpha = 1,5$; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \square$ – експериментальні дані.

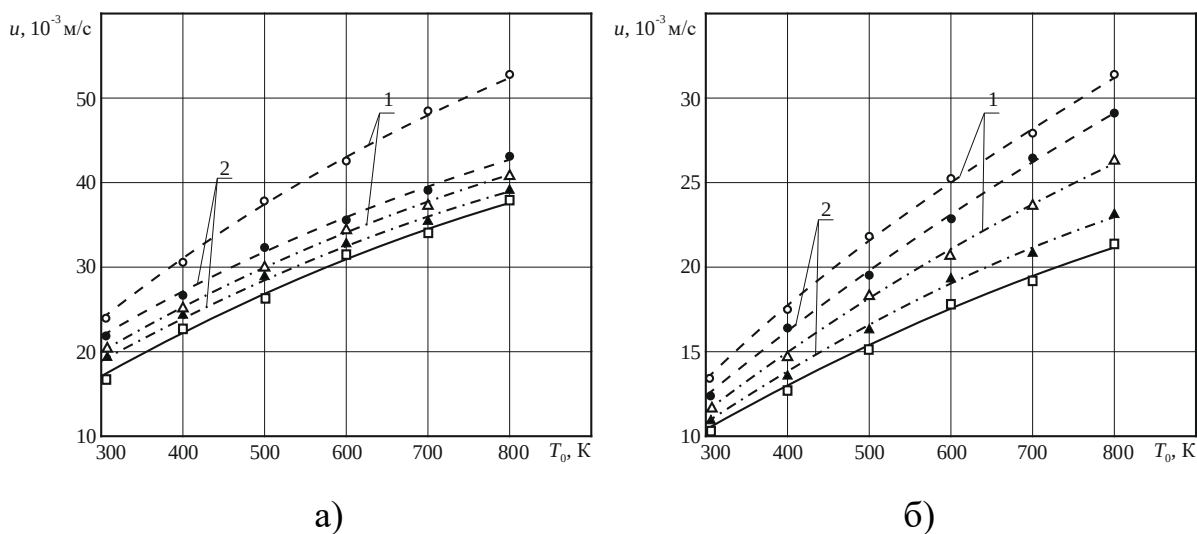


Рисунок 5.27 - Вплив дисперсності металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $Mg + NaNO_3$ з добавками BaF_2 та SrF_2 від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм; $P = 10^5$ Па): 1 – BaF_2 ; 2 – SrF_2 ; — — — — $\varepsilon = \varepsilon_{max}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; — — — — суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); а) – $d_m = 74,5$ мкм; б) – $d_m = 182$ мкм; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \square$ – експериментальні дані.

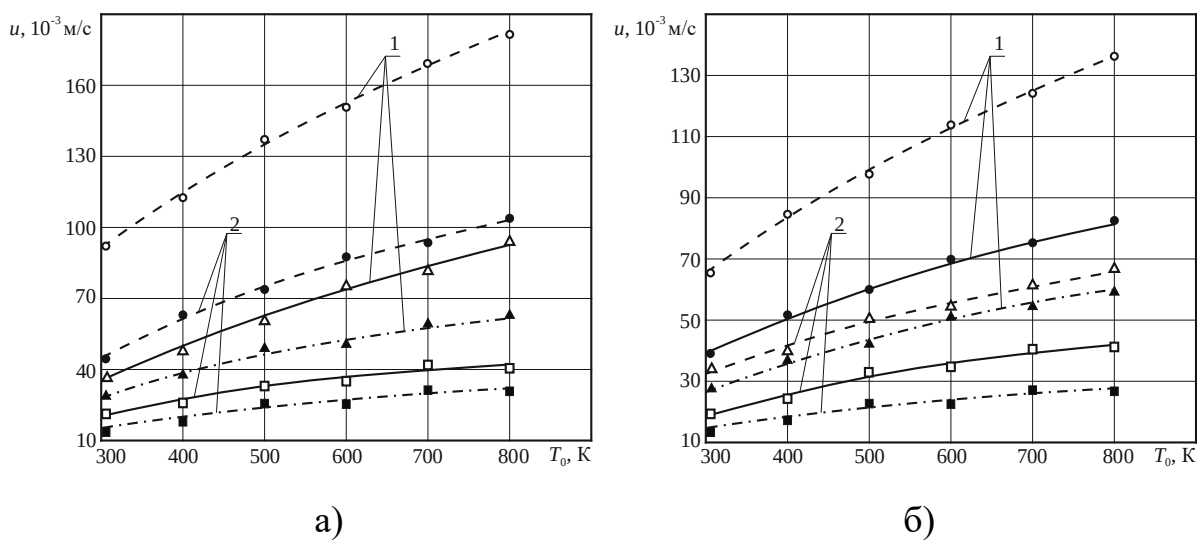


Рисунок 5.28 - Вплив зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння сумішей $Mg + NaNO_3$ з добавками LiF (а) та NaF (б) від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; — — — — $\varepsilon = \varepsilon_{max}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; — — — — суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \blacksquare, \square$ – експериментальні дані.

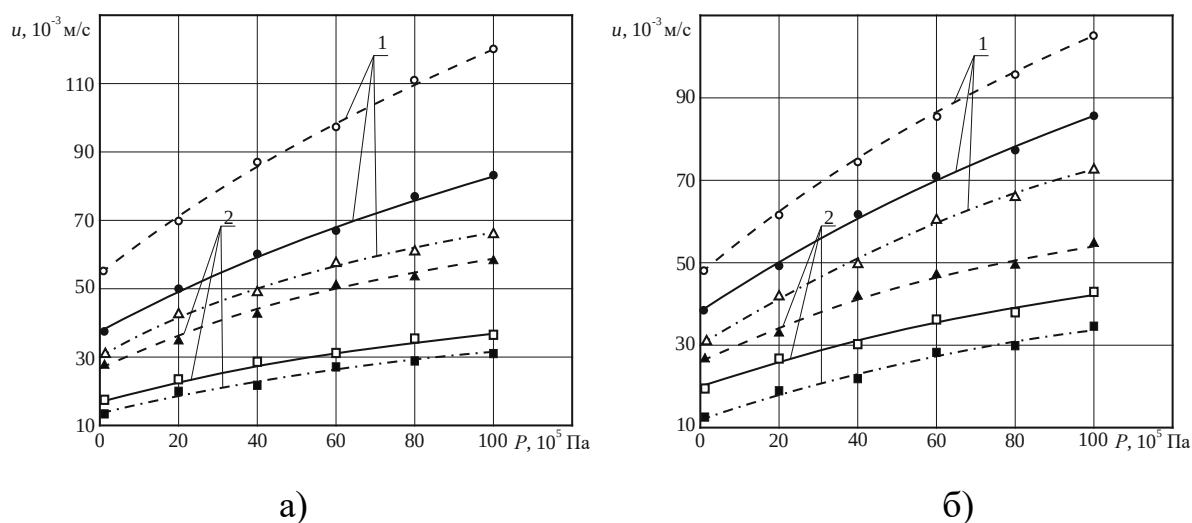


Рисунок 5.29 - Вплив температури нагріву на залежність швидкості горіння сумішей $Mg + NaNO_3$ з добавками BaF_2 (а) та SiF_2 (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 293$ К; — – суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); — — — $\varepsilon = \varepsilon_{max}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

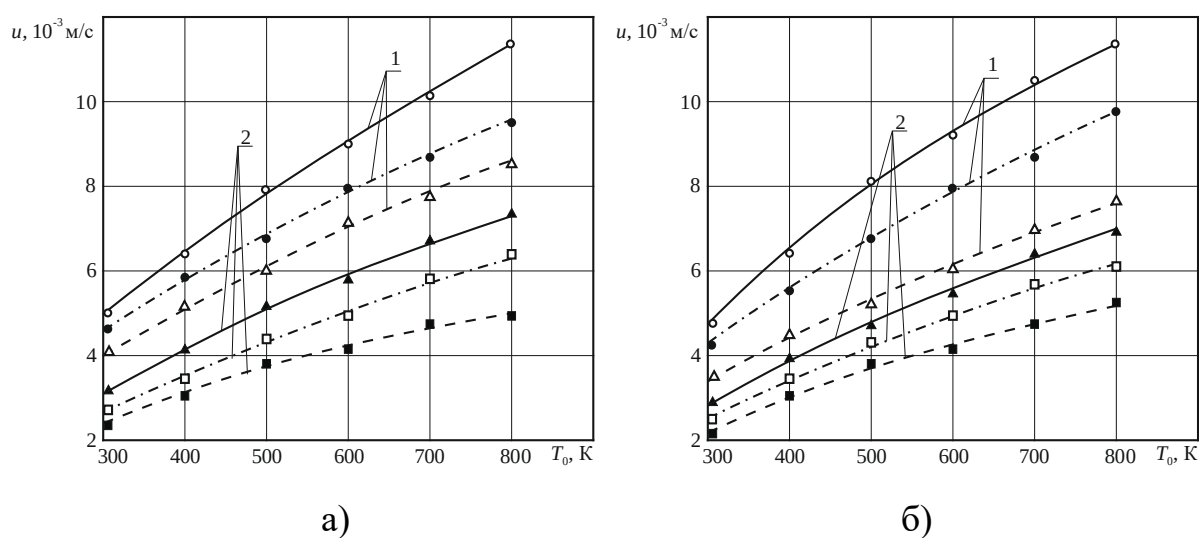
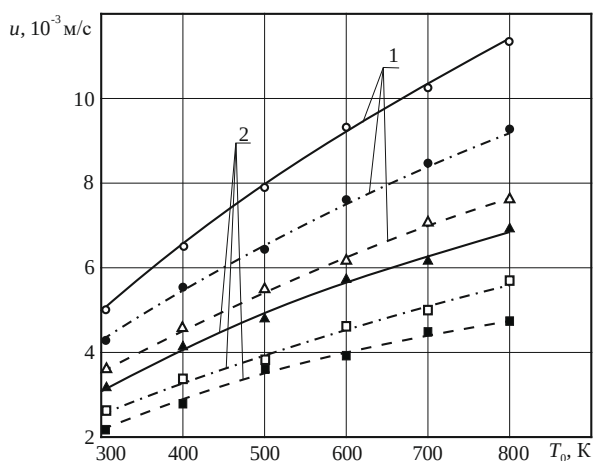
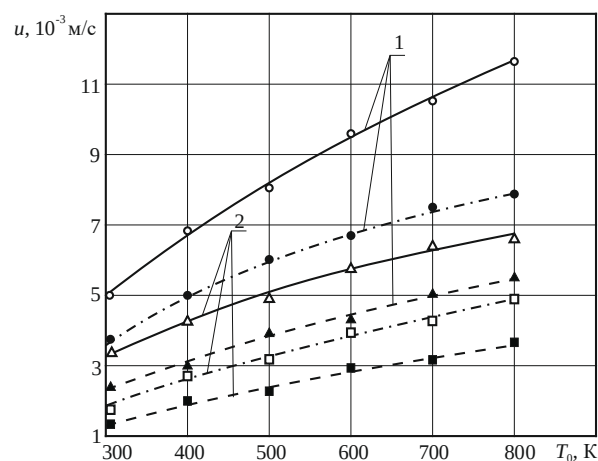


Рисунок 5.30 - Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей $Al + NaNO_3$ з добавками AlF_3 (а) та NaF (б) від температури нагріву ($d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $P = 10^5$ Па): 1 – $\alpha = 1,0$; 2 – $\alpha = 1,5$; — – суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); — — — $\varepsilon = \varepsilon_{min}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

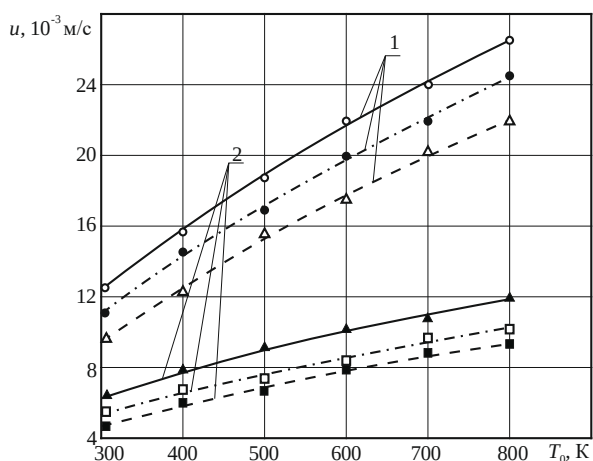


а)

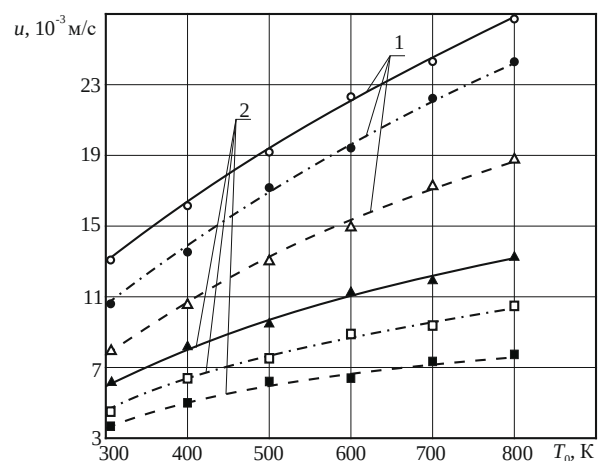


б)

Рисунок 5.31 - Вплив дисперсності металевого пального на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з добавками SrF_2 (а) та BaF_2 (б) від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 106$ мкм; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 56$ мкм; 2 – $d_m = 179$ мкм; — — суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); - - - - $\varepsilon = \varepsilon_{min}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \blacksquare, \square$ – експериментальні дані.



а)



б)

Рисунок 5.32 - Вплив зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з добавками AlF_3 (а) та NaF (б) від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; — — суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); - - - - $\varepsilon = \varepsilon_{min}$; - · - · - · - $\varepsilon = 0,1$; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \blacksquare, \square$ – експериментальні дані.

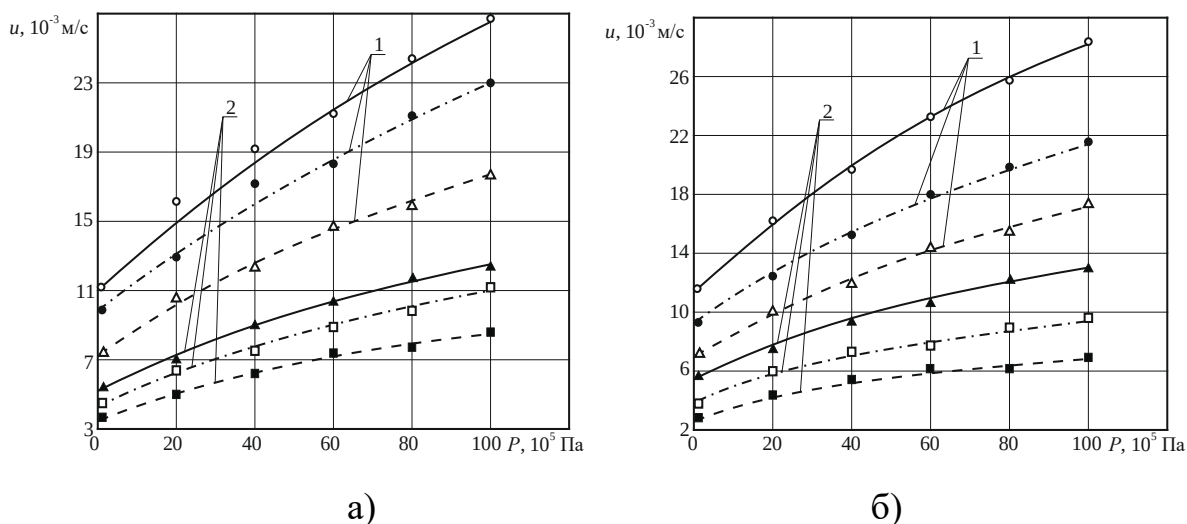


Рисунок 5.33 - Вплив температури нагріву на залежність швидкості горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з добавками SrF_2 (а) та BaF_2 (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$; $d_m = 56$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм): 1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 293$ К; — – суміш без добавки ($\varepsilon = 0$); - - - $\varepsilon = \varepsilon_{min}$; - · - · - $\varepsilon = 0,1$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

Таким чином, величина та природа добавки фториду металу не надає суттєвого впливу на характер залежностей $u(T_0, P)$, а лише може як збільшувати швидкість горіння сумішей у 1,4...2,3 раза (для $0 < \varepsilon < \varepsilon_{max}$), так й її зменшувати у 1,2...1,5 раза (для $\varepsilon_{max} < \varepsilon < 0,1$).

Суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + добавки AlF_3 , NaF , SrF_2 , BaF_2 . В результаті проведених експериментальних досліджень (рис. 5.30 – 5.33) було встановлено, що, також, як й для розглянутих вище сумішей, зростання T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К та зовнішнього тиску P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па для значень $\varepsilon = 0$; $\varepsilon = \varepsilon_{min}$ та $\varepsilon = 0,1$ підвищує швидкість горіння сумішей у 2,2...2,4 раза (для T_0), у 2,3...2,5 раза (для P) та підсилює залежності $u(T_0, P)$ у 1,3...1,5 раза. Збільшення α від $\alpha = 1,0$ до $\alpha = 1,5$ призводить до зменшення швидкості горіння сумішей у 1,5...1,6 раза та послаблення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,1...1,2 раза. Зростання d_m від $d_m = 56$ мкм до $d_m = 179$ мкм призводить до зниження швидкості горіння сумішей у 1,5...1,7 раза та послаблення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,2...1,3 раза.

Отже, величина та природа добавки фториду металу не надає значного впливу на характер залежностей $u(T_0, P)$, а тільки зменшує швидкість горіння сумішей у 1,3...1,9 раза (при $0 < \varepsilon < \varepsilon_{min}$) або її збільшує у 1,2...1,5 раза (при $\varepsilon_{min} < \varepsilon < 0,1$).

На завершення слід відмітити, що з отриманих результатів досліджень випливає перевищення швидкості горіння сумішей $Mg + NaNO_3 + LiF, NaF, BaF_2, SrF_2$ більше, ніж у 5...7 разів швидкості горіння сумішей $Al + NaNO_3 + AlF_3, NaF, SrF_2, BaF_2$ в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски).

Таким чином, регулюючи величину добавки фториду металу (наприклад, збільшуючи ε при $\varepsilon > \varepsilon_{max}$ для сумішей на основі Mg та $NaNO_3$ або при $\varepsilon < \varepsilon_{min}$ для сумішей на основі Al та $NaNO_3$) та враховуючи природу металевого пального та фториду металу, а також зміни інших технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевого пального), можна шляхом зниження швидкості та стабілізації процесу горіння сумішей попереджати вибухонебезпечні режими його розвитку в умовах зовнішніх термічних впливів, обумовлених значним збільшенням швидкості горіння сумішей при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках.

5.3. Закономірності впливу різних чинників на швидкість та вибухонебезпечні режим горіння сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих пальних

В результаті проведених досліджень встановлено, що при горінні стехіометричної суміші $NaNO_3 + Mg$ заміна менш теплопровідної оболонки зразка на більш теплопровідну, тим більше перехід до зразка без оболонки призводить до значного збільшення швидкості горіння. Швидкість горіння для паперової оболонки – $13,5 \cdot 10^{-3}$ м/с; сталевий – $14,0 \cdot 10^{-3}$ м/с; мідної – $16,0 \cdot 10^{-3}$ м/с; без оболонки – $18,6 \cdot 10^{-3}$ м/с ($d_m = 100...110$ мкм; $d_{ок} = 100...110$

мкм; $T_0 = 303$ К; діаметр зразків складає $1,5 \cdot 10^{-2}$ м; $K_y = 0,78$; тиск атмосферний). Теплофізичні властивості матеріалів оболонок наведено у табл. 2.37. При цьому функція оболонки зводиться не тільки до теплоізоляції, але й до зміни умов тепловіддачі від нагрітих продуктів горіння до вихідних шарів суміші. Швидкість горіння сумішей з малими діаметрами зразка найбільш суттєво залежить від матеріалу оболонок. Так, за рахунок зміни теплопровідності оболонок можна змінити швидкість горіння суміші у 3...4 рази.

Як видно з табл. 5.12, швидкість горіння сумішей $Mg + NaNO_3$, $Mg + Sr(NO_3)_2$, $Al + NaNO_3$, ПАМ + $NaNO_3$ із збільшенням теплопровідності оболонки зростає, а у сумішей Mg , Al , ПАМ з оксидами BaO_2 , MnO_2 швидкість горіння із збільшенням теплопровідності оболонки зменшується. Швидкість горіння суміші нітрату стронцію з магнієм підвищується зі збільшенням теплопровідності оболонки у більшому ступені, ніж суміші магнію з нітратом натрію. Горіння суміші ПАМ + $Ba(NO_3)_2$ та ПАМ + $Sr(NO_3)_2$ при підвищенні теплопровідності оболонки взагалі може затухати. У сумішей $Mg + Ba(NO_3)_2$ швидкість горіння зі збільшенням коефіцієнта теплопровідності оболонки зростає при малих розмірах частинок металу та, навпаки, зменшується при їх великих розмірах. Встановлено також, що при певних умовах (наприклад, зі збільшенням розміру частинок окиснювача) швидкість горіння суміші $Mg + NaNO_3$ також може зменшуватись при збільшенні теплопровідності оболонки.

Перехід від зразка суміші $Mg + NaNO_3$ у оболонці (наприклад, паперової) до зразка без оболонки призводить крім збільшення швидкості горіння також до зміщення положення максимуму на кривій $u(\alpha)$ у бік надлишку окиснювача (рис. 5.44), при цьому найбільш сильно вказаний вплив проявляється у області $\alpha = \alpha_{u_{max}}$ та значно послаблюється при $\alpha > 1,0$.

Збільшення ступеня вологості $NaNO_3$ призводить до зростання швидкості горіння суміші $Mg + NaNO_3$ (рис. 5.35). Капсуляція частинок порошку $NaNO_3$ металами (у даному випадку алюмінієм) призводить до значно суттєвого

послаблення залежності $u(P)$ (рис. 5.36), при цьому зі зменшенням K_y вказаний вплив капсуляції частинок порошку окиснювача на залежність $u(P)$ помітно підсилюється.

На швидкість горіння сумішей впливає склад навколишнього газового середовища. Наприклад, при горінні сумішей Mg з NaNO_3 у випадку відхилення складу суміші від стехіометричного швидкості горіння у повітрі, азоті й аргоні суттєво відрізняються (рис. 5.37). Спалювання зразків суміші у зволоженому середовищі (в даному випадку у вологому повітрі) призводить до значного зменшення швидкості горіння та вельми суттєвому зміщенню положення максимуму на кривій $u(\alpha)$ у бік надлишку металевого пального (рис. 5.38).

Таблиця 5.5

Вплив матеріалу оболонки на швидкість горіння (10^{-3} м/с) стехіометричних сумішей при атмосферному тиску

Суміш	Коефіцієнт уцільнення суміші, K_y	Без оболонки	Мідь	Сталь	Папір	$\frac{u_{\text{без обол.}}}{u_{\text{папер. обол.}}}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$	0,78	4,9	4,6	3,7	3,4	1,4
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}$	0,78	4,8	4,6	3,4	3,2	1,4
$\text{BaO}_2 + \text{Mg}$	0,77	11,2	5,0	5,1	5,2	2,7
$\text{MnO}_2 + \text{Mg}$	0,57	12,8	4,9	5,0	5,6	2,2
$\text{NaNO}_3 + \text{Al}$	0,78	—	—	—	1,2	—
$\text{BaO}_2 + \text{Al}$	0,77	8,2	2,7	2,8	3,7	2,2
$\text{MnO}_2 + \text{Al}$	0,53	8,8	3,6	4,1	4,2	2,1
$\text{NaNO}_3 + \text{ПAM}$	0,78	4,9	4,6	3,6	2,9	1,7
$\text{BaO}_2 + \text{ПAM}$	0,77	10,2	3,3	3,4	4,0	2,6
$\text{MnO}_2 + \text{ПAM}$	0,57	10,0	3,8	4,0	4,4	2,3

Примітка. $d_m = 94$ мкм для магнію; для алюмінію $d_m = 34$ мкм; для сплаву ПAM $d_m = 94$ мкм; $d_{ок} = 94$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па.

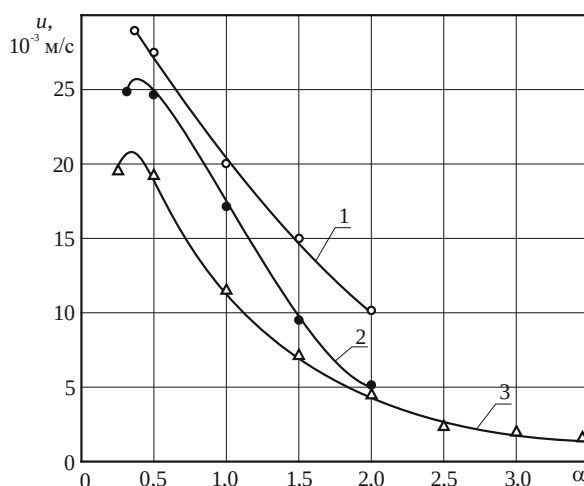


Рисунок 5.34 - Вплив діаметра зразка суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ на залежність швидкості горіння при атмосферному тиску від α ($K_Y = 0,85$; МПФ – 3; $d_{ок} \leq 280$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) при діаметрі зразка D : 1 – $D = 2,3 \cdot 10^{-2}$ м (без оболонки); 2 – $D = 2,55 \cdot 10^{-2}$ м (без оболонки); 3 – $D = 2,55 \cdot 10^{-2}$ м (оболонка паперова); $\circ$, $\bullet$, Δ – експериментальні дані.

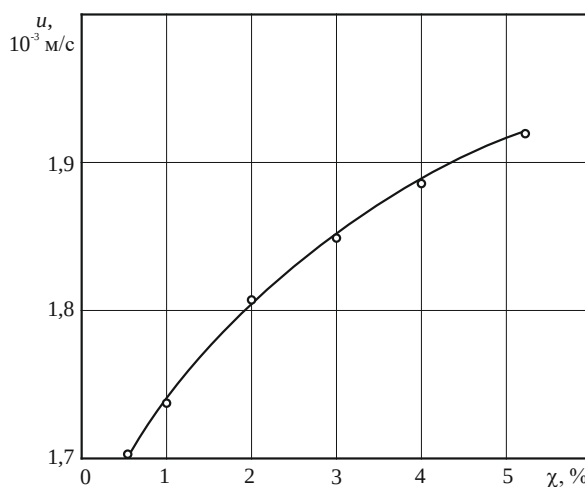


Рисунок 5.35 - Залежність швидкості горіння суміші $\text{NaNO}_3 + \text{ПА}$ – 4 при атмосферному тиску від вмісту води χ ($K_Y = 0,9$; $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): $\circ$ – експериментальні дані.

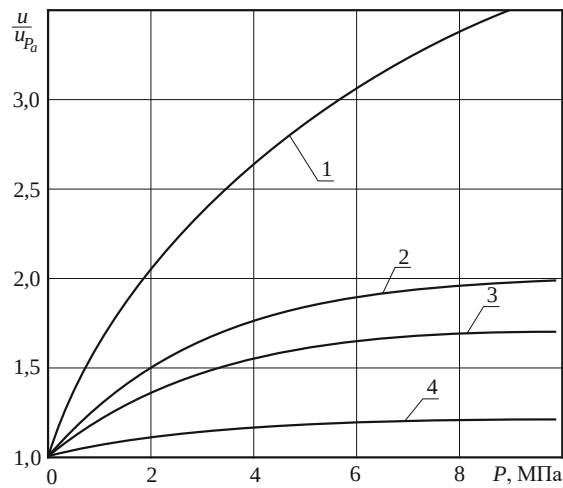


Рисунок 5.36 - Вплив капсульованого NaNO_3 на залежність відносної швидкості горіння суміші МПФ – 4 + NaNO_3 від P ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм; $T_0 = 293$ К): 1 – NaNO_3 вихідний ($K_Y = 0,7$); 2 – NaNO_3 , капсульований алюмінієм ($K_Y = 0,7$); 3 – NaNO_3 вихідний ($K_Y = 0,9$); 4 – NaNO_3 , капсульований алюмінієм ($K_Y = 0,9$); u_{Pa} – швидкість горіння при $P_a = 10^5$ Па.

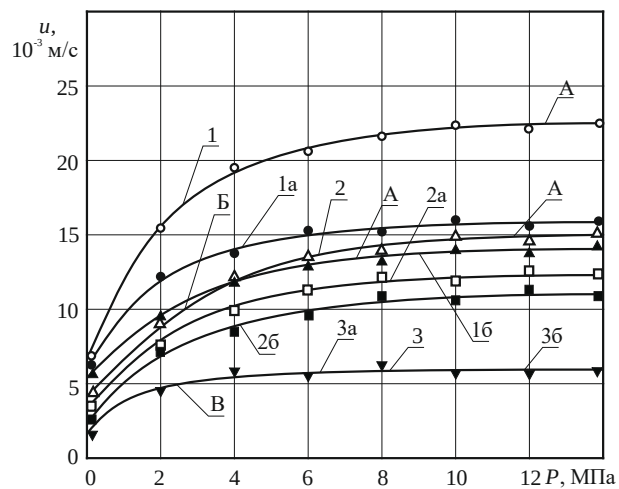


Рисунок 5.37 - Залежність швидкості горіння сумішей МПФ – 3 + NaNO_3 від P у різних середовищах ($\alpha = 1,0$; $d_{ок} = 100 \dots 140$ мкм; $T_0 = 293$ К): А – 50 % МПФ – 3 + 50 % NaNO_3 (1 – повітря; 1а – азот; 1б – аргон); Б – 40 % МПФ-3 + 60 % NaNO_3 (2 – повітря; 2а – азот; 2б – аргон); В – 29,4 % МПФ-3 + 70,6 % NaNO_3 (3 – повітря; 3а – азот; 3б – аргон): ○, ●, Δ, ▲, ■, ▼ – експериментальні дані.

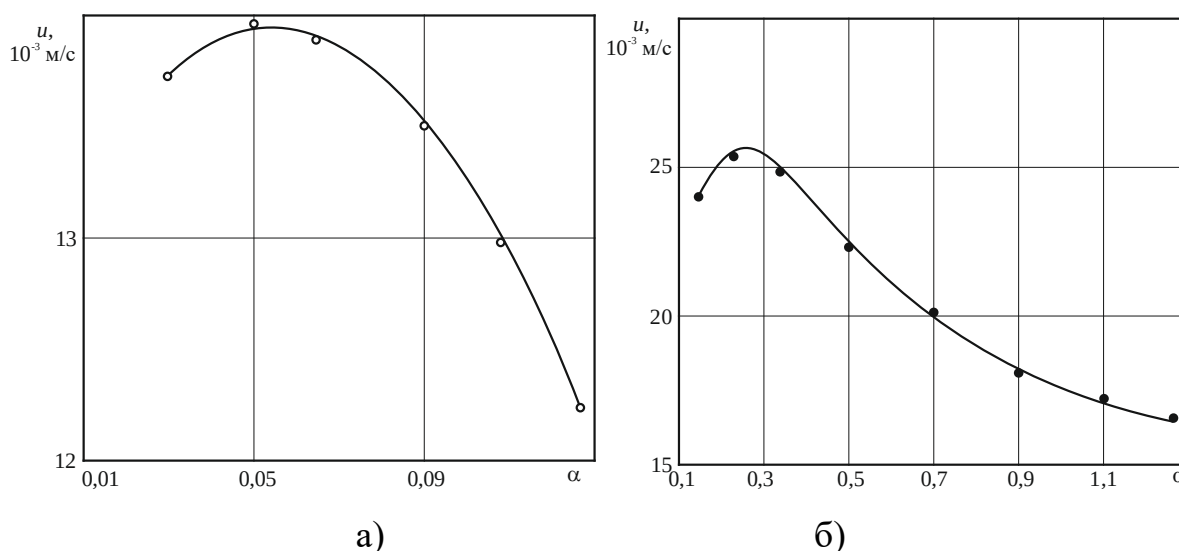


Рисунок 5.38 - Вплив вологості повітря на залежність швидкості горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від α ($K_Y = 0,88$; $d_m = 75 \dots 105 \text{ мкм}$; $d_{ок} = 250 \text{ мкм}$; $T_0 = 293 \text{ К}$; $P = 10^5 \text{ Па}$): а) – вологе повітря; б) – сухе повітря; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані.

Встановлено, що одна й та сама оболонка може як уповільнювати, так й прискорювати горіння сумішей в залежності від умов спалювання та рецептури суміші: наприклад, швидкість горіння суміші $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ при $\alpha > 1$ (надлишок окиснювача) у сталевій оболонці вище, ніж у картонній. Та ж суміш при $\alpha < 1$ (надлишок пального) горить з більшою швидкістю у картонних оболонках, ніж у сталевих; при цьому процес горіння сумішей стає нестабільним та вибухонебезпечним. Швидкість горіння сумішей суттєво залежить від діаметра зразка: наприклад, суміші $\text{NaNO}_3 + \text{ПА} - 4$ ($\alpha = 0,63$), які запресовані у картонні оболонки діаметром менше $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ при атмосферному тиску не горять ($d_{ок} \leq 280 \text{ мкм}$, $T_0 = 293 \text{ К}$); процес горіння сумішей, які запресовані у оболонки діаметром $2 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ протікає нестабільно; стабільне горіння сумішей при атмосферному тиску спостерігається лише у сумішей, які запресовані у оболонки діаметром більше $3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. При цьому з підвищенням зовнішнього тиску критичний діаметр зразка суміші, що горить, зменшується. До підвищення стабільності

процесу горіння сумішей призводить також зміна співвідношення компонентів, зменшення розміру частинок металевго пального, підвищення коефіцієнта ущільнення суміші.

Водночас капсуляція частинок порошку окиснювача (наприклад, алюмінієм) призводить до зменшення швидкості горіння суміші та підвищення стійкості процесу її горіння до зовнішніх термічних впливів, що пояснюється суттєвим зменшенням вологості окиснювача. Крім цього, на швидкість горіння сумішей надає значний вплив склад та вологість навколишнього середовища: наприклад, процеси горіння сумішей у повітрі, азоті або аргоні значно відрізняються, що пояснюється різними кінетичними характеристиками процесів термічного розкладання окиснювачів, окиснення та займання частинок металевих пальних у цих середовищах; у вологих середовищах процес горіння сумішей уповільнюється та стає більш стабільним внаслідок наявності у продуктах розкладання окиснювачів значної кількості парів води, що уповільнюють процеси екзотермічного окиснення частинок металевго пального.

Висновки до розділу 5

На основі проведених експериментальних досліджень закономірностей впливу широкого класу добавок органічних та неорганічних речовин на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних сумішей на основі порошків окиснювачів та металевих пальних з врахування впливу зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву T_0 (до 800 K) та зовнішніх тисків P (до 10^7 Па) для використовуваних на практиці діапазонів зміни технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача (α), відносного вмісту добавки (ε), середнього розміру частинок металевго пального (d_m , мкм) та окиснювача ($d_{ок}$, мкм), капсуляції частинок окиснювача та його вологості, діаметра зразка суміші та матеріалу його оболонки (папір, метал)) та різних зовнішніх умов (складу та вологості навколишнього середовища) отримано наступні нові результати.

1. Встановлено концентраційні межі горіння нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних речовин ($\alpha_{ВМГ}$ (верхня концентраційна межа горіння (максимально допустимий вміст металевого пального у суміші, при якому процес горіння ще має стійкий, не вибухонебезпечний характер)) та $\alpha_{НМГ}$ (нижня концентраційна межа горіння (максимальний вміст окиснювача у суміші, при якому процес горіння ще стабільний без різкого затухання)): для сумішей $Mg + NaNO_3 +$ органічна добавка – $\alpha_{ВМГ} = 0,2 \dots 0,3$ та $\alpha_{НМГ} = 3,0 \dots 3,2$; для сумішей $Al + NaNO_3 +$ органічна добавка – $\alpha_{ВМГ} = 0,25 \dots 0,35$ та $\alpha_{НМГ} = 1,5 \dots 1,6$.
2. Зростання T_0 від 293 К до 800 К призводить до збільшення швидкості горіння сумішей у 1,5...3,8 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,3...1,6 раза; при цьому збільшення вмісту окиснювача від $\alpha = 0,5$ до $\alpha = 2,5$ призводить до зменшення швидкості горіння у 1,7...4,2 раза та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,7...2,3 раза. Отримано, що зменшення середнього розміру частинок металевого пального призводить до збільшення швидкості горіння у 1,9...2,8 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,7...2,5 раза. Встановлено, що збільшення зовнішнього тиску призводить до зростання швидкості горіння у 1,8...3,1 раза та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,8...2,3 раза. Отримано, що введення у суміш добавок парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену, ідиолу, каніфолі, уротропіну та метальдегіду у кількості $\varepsilon = 0,02 \dots 0,20$ призводить до зменшення швидкості горіння у 1,2...5,5 раза та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,15...1,4 раза.
3. Збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння сумішей у 1,3...3,2 раза та підсилення залежності $u(P)$ у 1,2...1,4 раза, а збільшення α від $\alpha = 0,5$ до $\alpha = 2,5$ призводить до зменшення швидкості горіння у 1,2...4,9 раза та послаблення залежності $u(P)$ у 1,9...2,3 раза. Отримано, що збільшення d_m призводить до зменшення швидкості горіння у 1,2...1,9 раза та послаблення залежності $u(P)$ у 1,2...1,5 раза. Встановлено, що збільшення T_0 від 293 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 1,5...2,5 раза та підсилення залежності $u(P)$ у 1,3...1,6

раза. Введення у суміш добавок органічних речовин також призводить до зниження швидкості горіння у 1,3...5,3 разів та послаблення залежності $u(P)$ у 1,1...1,3 раза.

4. За ступенем зменшення швидкості та стабілізації процесу горіння в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски) піротехнічні нітратно-металізовані суміші можна розташувати у наступні ряди в залежності від природи металевого пального та добавки органічної речовини: $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{органічна добавка} < \text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{органічна добавка}$; металеве пальне + NaNO_3 + парафін $<$ металеве пальне + NaNO_3 + нафталін $<$ металеве пальне + NaNO_3 + метальдегід $<$ металеве пальне + NaNO_3 + стеарин $<$ металеве пальне + NaNO_3 + уротропін $<$ металеве пальне + NaNO_3 + антрацен $<$ металеве пальне + NaNO_3 + каніфоль $<$ металеве пальне + NaNO_3 + ідитол.

5. Для сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + добавки LiF , NaF , BaF_2 , SrF_2 залежність $u(\varepsilon)$ має максимум $u_{\max}$ при $\varepsilon_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ (LiF); $3,1 \cdot 10^{-2}$ (NaF); $7,3 \cdot 10^{-2}$ (BaF_2) та $5,4 \cdot 10^{-2}$ (SrF_2). Водночас зміна значень параметрів α , d_m та T_0 практично не впливає на положення максимуму на кривій (відмінності лежать в межах 1...2 %), але надає суттєвий вплив на величину швидкості горіння сумішей: при зростанні α від $\alpha = 0,5$ до $\alpha = 1,5$ швидкість горіння сумішей зменшується у 1,4...1,7 раза; при збільшенні d_m від $d_m = 74,5$ мкм до $d_m = 305$ мкм також спостерігається зменшення швидкості горіння сумішей у 1,7...1,9 раза; зростання ж T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К призводить вже до підвищення швидкості горіння сумішей у 2,2...2,6 раза. Також встановлено, що на відміну від параметру T_0 , збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить вже як до якісної зміни характеру кривої $u(\varepsilon)$, так й до кількісної зміни швидкості горіння сумішей: для добавок LiF спостерігається помітне зміщення положення максимуму на кривій $u(\varepsilon)$ ($\varepsilon_{\max}$ зміщується від $\varepsilon_{\max} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ до $\varepsilon_{\max} = 2,9 \cdot 10^{-2}$); для добавок NaF , BaF_2 та SrF_2 вказаний максимум вже відсутній в межах розглядуваних діапазонів зміни $0 < \varepsilon < 0,1$; також відбувається

зростання швидкості горіння сумішей у 2,6...3,1 раза. За ступенем впливу на швидкість горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ добавки LiF , NaF , BaF_2 та SrF_2 розташовуються у вигляді наступного ряду $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{BaF}_2 > \text{SrF}_2$.

6. Для сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + добавки AlF_3 , NaF , SrF_2 , BaF_2 залежність $u(\varepsilon)$, на відміну від розглянутих вище сумішей, має вже мінімум $u_{\min}$ при $\varepsilon_{\min} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ (AlF_3), $5,6 \cdot 10^{-2}$ (NaF), $5,9 \cdot 10^{-2}$ (SrF_2) та $4,8 \cdot 10^{-2}$ (BaF_2), положення якого також не залежить від зміни параметрів α , d_m та T_0 . Збільшення значень цих параметрів не впливає на характер залежності $u(\varepsilon)$, а тільки призводить до кількісних змін швидкості горіння сумішей: при збільшенні α від $\alpha = 1,0$ до $\alpha = 1,5$ швидкість горіння сумішей зменшується у 1,5...1,8 раза; зростання d_m від $d_m = 50$ мкм до $d_m = 306$ мкм призводить до зниження швидкості горіння сумішей у 2,2...2,6 раза; збільшення T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К призводить до зростання швидкості горіння сумішей у 2,1...2,4 раза. Показано, що, також як й у випадку розглянутих вище сумішей, збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить не тільки до зростання швидкості горіння сумішей у 2,3...2,5 раза, але також й до зміни характеру кривої $u(\varepsilon)$: для добавок BaF_2 спостерігається вже помітне зміщення положення мінімуму на кривій $u(\varepsilon)$ ($\varepsilon_{\min}$ зміщується від $\varepsilon_{\min} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ до $\varepsilon_{\min} = 6,1 \cdot 10^{-2}$); для добавок AlF_3 , NaF та SrF_2 аналогічний мінімум не спостерігається у межах $0 < \varepsilon < 0,1$. За ступенем впливу на швидкість горіння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ добавки AlF_3 , NaF , SrF_2 та BaF_2 розташовуються у вигляді ряду $\text{BaF}_2 > \text{SrF}_2 > \text{NaF} > \text{AlF}_3$.

7. Для найбільш важливих значень ε ($\varepsilon = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$, $\varepsilon = 0,1$) кривої $u(\varepsilon)$ сумішей на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з добавками LiF , NaF , BaF_2 та SrF_2 підвищення T_0 (до 800 К) та P (до 10^7 Па) призводить до зростання швидкості горіння у 2,2...3,1 раза та посилення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,4...1,6 раза. При цьому збільшення α (до 1,5) та d_m (до 182 мкм) призводить тільки до зменшення швидкості горіння сумішей у 1,5...1,9 раза та послаблення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,2...1,4 раза без зміни їх характеру. Величина та природа добавки фториду металу також не впливає на характер залежностей $u(T_0, P)$, а лише

збільшує швидкість горіння сумішей у 1,4...2,3 раза (для $0 < \varepsilon < \varepsilon_{\max}$) або зменшує її значення у 1,2...1,5 раза (для $\varepsilon_{\max} < \varepsilon < 0,1$).

8. Встановлено, що, також, як й для розглянутих вище сумішей, збільшення T_0 (до 800 K) та P (до 10^7 Па) для сумішей на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з добавками AlF_3 , NaF , SrF_2 та BaF_2 у найбільш важливих точках кривої $u(\varepsilon)$ ($\varepsilon = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_{\min}$, $\varepsilon = 0,1$) призводить до підвищення швидкості їх горіння у 2,2...2,5 раза та посилення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,3...1,5 разу. При збільшенні α (до 1,5) та d_m (до 179 мкм) відбувається зниження швидкості горіння сумішей у 1,5...1,7 раза та послаблення залежностей $u(T_0, P)$ у 1,1...1,3 раза без зміни їх характеру. При цьому величина та природа добавки фториду металу також не впливає на характер залежностей $u(T_0, P)$, а тільки зменшує швидкість горіння сумішей у 1,3...1,9 раза (для $0 < \varepsilon < \varepsilon_{\min}$) або її підвищує у 1,2...1,5 раза (для $\varepsilon_{\min} < \varepsilon < 0,1$).

9. Заміна більш теплопровідної оболонки зразка сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$, $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al} + \text{NaNO}_3$, $\text{ПАМ} + \text{NaNO}_3$ на менш теплопровідну (наприклад, металеву на паперову) призводить до зменшення швидкості горіння більш, ніж у 2...3 раза та помітної стабілізації процесу горіння. Найбільш сильний вплив коефіцієнта теплопровідності оболонки проявляється із збільшенням розміру частинок металевого пального та окиснювача. Стабільне горіння при атмосферному тиску спостерігається тільки у зразків сумішей, які запресовані у оболонки діаметром більше $3 \cdot 10^{-2}$ м, а при підвищенні зовнішнього тиску (до 10 МПа) значення вказаного діаметра зменшуються у декілька разів. Крім цього, до підвищення стабільності процесу горіння сумішей призводить також регулювання технологічними параметрами (співвідношенням та дисперсністю компонентів, коефіцієнтом ущільнення). Зменшення ступеня зволоження окиснювача (наприклад, NaNO_3 або $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ шляхом капсуляції його частинок (наприклад, алюмінієм)) також призводить до зменшення швидкості горіння суміші та його стабілізації. Капсуляція частинок порошків окиснювачів призводить до послаблення залежності $u(P)$

та підвищення стійкості процесу горіння сумішей до зовнішніх термічних впливів.

10. Швидкість горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$, $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al} + \text{NaNO}_3$, $\text{ПАМ} + \text{NaNO}_3$ зі збільшенням теплопровідності оболонки зростає більш, ніж у 3...4 рази, а процес горіння стає нестабільним та вибухонебезпечним. При цьому перехід від зразка суміші у оболонці (наприклад, паперовій) до зразка без оболонки призводить до збільшення швидкості горіння та до зміни характеру залежності $u(\alpha)$: максимум на кривій зміщується у бік надлишку окиснювача.

11. Незалежно від матеріалу оболонки, процес горіння сумішей, які запресовані у оболонки діаметром $2 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-2}$ м протікає нестабільно. Зменшення вологості зовнішнього середовища (наприклад, повітря) призводить до зростання швидкості горіння сумішей, зміщенню положення максимуму на кривій $u(\alpha)$ у бік надлишку металевого пального та, у цілому, до дестабілізації процесу горіння сумішей.

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

Результати досліджень, представлені у дисертації (див. розділи 3, 4, 5), становлять наукову основу для розробки, технічної реалізації та впровадження у виробництво технологічних рекомендацій для підвищення рівня пожежної безпеки об'єктів з наявністю піротехнічних виробів в результаті мінімізації часів спрацьовування різних типів пожежних сповіщувачів у разі пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, зниження ймовірності пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах їх зберігання та транспортування з урахуванням впливу зовнішніх термічних дій, а також попередження передчасних вибухонебезпечних руйнувань виробів під час пострілу та польоту.

В даному розділі представлено [5, 6, 7, 8, 13, 46, 145, 166 - 185, 221, 223, 266 - 268, 272]:

- розроблені науково обґрунтовані методи, які дозволяють попередити передчасне займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечні руйнування виробів в умовах зовнішніх термічних впливів: метод визначення та контролю критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів (теплових потоків, швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання та тривалості їх дії) на заряди сумішей та місця розташування на поверхні їх металевих оболонок, у яких відбувається максимальний нагрів оболонок; метод визначення та контролю вибухонебезпечних режимів розвитку горіння сумішей за умов зростаючих температурах нагріву та зовнішніх тисках під металевими оболонками їх зарядів в умовах термоударних зовнішніх впливів;
- створену науково-технічну базу експериментальних даних для визначення закономірностей впливу широкого класу технологічних параметрів сумішей (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та властивості добавки органічної та неорганічної речовини, вологості окиснювача, властивості та дисперсності металевого пального, коефіцієнта

ущільнення сумішей, діаметра їх зразків, матеріалу та товщини оболонки, складу та вологості навколишнього середовища тощо) на характеристики процесів їх займання (температуру займання, час індукції) та розвитку горіння (температуру продуктів згоряння, вмісту в них високотемпературного конденсату, швидкості горіння), використання якої дозволяє знижувати кількість пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах зовнішніх термодій (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо).

Далі розглянуто питання практичного використання вказаних результатів на профільних підприємствах України у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, які доповнюють існуючі нормативно-технічні документи в організаціях та на підприємствах (галузеві стандарти, технічні умови, акти стендових випробувань тощо) на проектування, виготовлення, зберігання, транспортування та застосування серійних піротехнічних виробів. Також розглянуто питання використання окремих результатів роботи у закладах вищої освіти України при організації освітнього процесу при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС України за спеціальністю 261 «Пожежна безпека».

6.1. Науково обґрунтовані розрахункові методи з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на заряди піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів на їх основі

В основу методів покладено комплекс розроблених математичних моделей (рис. 6.1), розрахунки по яким проводяться в режимі діалогу та реального часу на ПК з використанням спеціального програмного комплексу (СПК1) у вигляді пакетів прикладних програм (ППП1 – PPP3) по основним чисельним методам розв’язування обчислювальних задач, а також чисельного розв’язування газодинамічних, теплових та дифузійних задач.

6.1.1. Кількісна оцінка рівня пожежної безпеки піротехнічних виробів з спалахувачами на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей

Розроблені методи дозволяють у автоматизованому режимі з використанням сучасної комп'ютерної техніки для широкого класу серійних виробів із спалахувачами на основі розглядуваних сумішей (табл. 6.1) визначати критичні діапазони зміни основних параметрів зовнішніх термодій (теплових потоків від джерел займання різних палих матеріалів та часів їх впливу) на металеві корпуси виробів, наприклад, при можливих пожежах із відкритим полум'ям у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, або при їх транспортуванні, перевищення яких призводить до вибухонебезпечного займання зарядів спалахувачів під металевими корпусами виробів, передчасного спрацьовування основних зарядів піротехнічних сумішей та пожежовибухонебезпечного для навколишніх об'єктів руйнування виробів на їх основі.

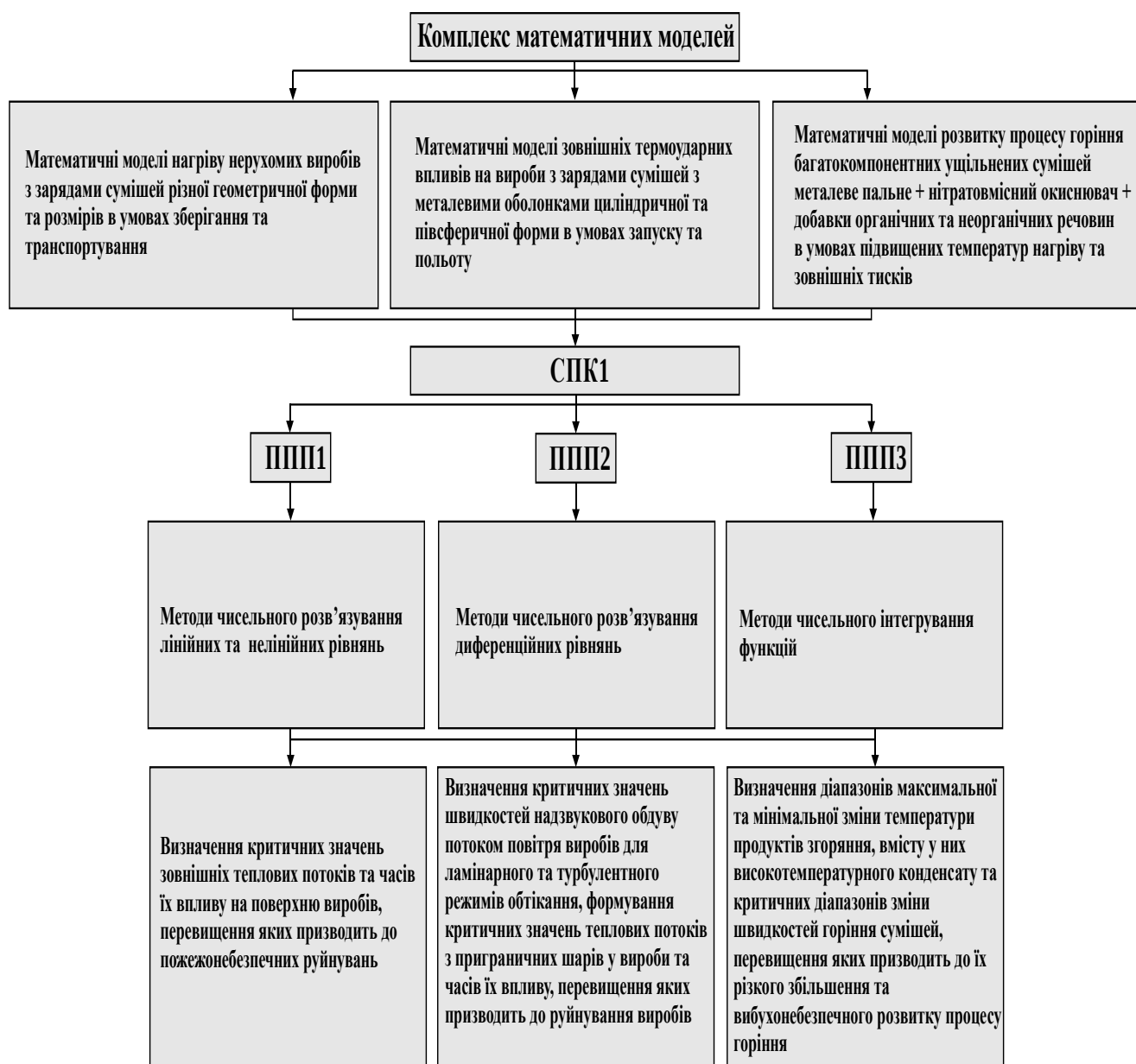


Рисунок 6.1 - Комплекс розроблених математичних моделей [8, 159, 172, 174, 175, 176, 178, 179, 184, 185, 266, 267, 268] та спеціалізований програмний комплекс (СПК1) із стандартних пакетів прикладних програм ППП1 – ППП3 [35, 144] для проведення розрахунків на ПК в режимі діалогу та реального часу для визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій та вибухонебезпечних режимів розвитку горіння зарядів сумішей.

Водночас пожежна небезпека полум'я (ДСТУ 8828:2019. Пожежна безпека. Загальні положення) зумовлена інтенсивністю теплового впливу (густиною теплового потоку), площею впливу, орієнтацією (взаємним розташуванням), періодичністю та часом його впливу на горючі речовини. Густина теплового потоку дифузійного полум'я (сірники, свічки, газовий пальник) становить $18...40 \cdot 10^3$ Вт/м², а попередньо змішаних (паяльні лампи, газові пальники) – $60...140 \cdot 10^3$ Вт/м². У табл. 6.2 наведено деякі температурні характеристики полум'я та низькокалорійних джерел теплоти.

Відкрити полум'я небезпечно не тільки під час безпосереднього контакту з піротехнічними виробами, а й за його опромінення. Інтенсивність опромінення (g_p , Вт/м²) обчислюють за формулою:

$$g_p = 5,7 \cdot \varepsilon_{зв} \cdot \left(\left(\frac{T_\phi}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{zp}}{100} \right)^4 \right) \cdot \varphi_{1\phi}, \quad (6.1)$$

де 5,7 – коефіцієнт випромінювання абсолютно чорного тіла, Вт/м²·К⁴; $\varepsilon_{зв}$ – зведено ступінь чорноти системи:

$$\varepsilon_{зв} = \frac{1}{\varepsilon_\phi} + \frac{1}{\varepsilon_p} - 1. \quad (6.2)$$

ε_ϕ – ступінь чорноти факелу (під час горіння дерева дорівнює 0,7, нафтопродуктів – 0,85; ε_p – ступінь чорноти речовини, що опромінюється, приймають згідно з чинними нормативними документами; T_ϕ – температура факелу полум'я, К; T_{zp} – температура горючої речовини, К; $\varphi_{1\phi}$ – коефіцієнт опромінення між випромінюючою та опроміненою поверхнями.

Критичні значення інтенсивності опромінення в залежності від його тривалості для деяких речовин наведено у табл. 6.3. Таким чином, в залежності від природи осередку пожежі (виду відкритого полум'я) та тривалості його дії, зовнішній тепловий нагрів зарядів піротехнічних спалахувачів може досягати значних величин: тепловий потік, що поступає на поверхню спалахувачів – до $2,5 \cdot 10^4...3,5 \cdot 10^5$ Вт/м²; час його дії – до 2...5 хв. При цьому ці діапазони зміни вказаних параметрів зовнішніх термічних впливів можуть перевищувати їх критичні значення, які призводять до передчасного пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів з розглядуваними спалахувачами.

Таблиця 6.1

Серійні піротехнічні вироби зі спалахувачами на основі досліджуваних сумішей, які використовуються в промисловому виробництві та військовій техніці [35, 144]

№ п/п	Призначення	Рецептура основного заряду піротехнічної суміші	Відносний масовий вміст компонентів суміші, %
1	Освітлювальні патрони	NaNO ₃	11,0
		Al – Mg	41,0
		CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	32,0
		H ₂ O	1,0
		CaCO ₃	15,0
2	Освітлювальні снаряди	Ba(NO ₃) ₂	76,0
		Al-пудра	10,0
		Al-порошок	8,0
		Касторове масло	2,0
		Сірка	4,0
3	Освітлювальні артснаряди	Ba(NO ₃) ₂	55,0
		Sr(NO ₃) ₂	5,0
		Al	15,0
		Mg	17,0
		Льняное масло	3,0
4	Фотоосвітлювальні авіабомби (ФТАБ)	Асфальт	5,0
		Ba(NO ₃) ₂	30,0
		KClO ₄	30,0
		Al-пудра	40,0
		Ba(NO ₃) ₂	45,0
5	Сигнальні патрони (зелений вогонь)	Mg	26,0
		C ₆ Cl ₆	7,0
		CuO	2,0
		Гильсоніт	2,0
		Нафта	2,0
6	Сигнальні патрони (жовтий вогонь)	KClO ₄	16,0
		Mg	26,0
		Гильсоніт	2,0
		Ba(NO ₃) ₂	29,0
		Na ₂ C ₂ O ₄	13,0
7	Трасери для патронів (трасери зеленого вогню)	KClO ₄	23,0
		C ₆ Cl ₆	5,0
		Нафта	2,0
		Ba(NO ₃) ₂	16,0
		Mg	38,0
8	Трасери для артснарядів (трасери білого вогню)	Гильсоніт	3,0
		C ₆ Cl ₆	6,0
		Cu-порошок	2,0
		KClO ₄	25,0
		Ba(NO ₃) ₂	60,0
9	Сигнальні патрони (червоний вогонь)	Mg	34,0
		Фенол-формальдегідна смола	6,0
		Sr(NO ₃) ₂	34,0
		Гильсоніт	2,0
		Нафта	2,0
10	Трасери для патронів (трасери червоного вогню)	C ₆ Cl ₆	4,0
		KClO ₄	29,0
		Mg	29,0
		Sr(NO ₃) ₂	33,3
		Mg	26,7
11	Піротехнічні ІЧ-снаряди (ПІЧС) для створення хибних цілей	SrO ₂	26,7
		SrC ₂ O ₄	5,0
		Резинат Са	8,3
		NaNO ₃	60,0
		Mg	32,0
		Нафталін	8,0

Таблиця 6.2

Деякі температурні характеристики полум'я та низькокалорійних джерел теплоти

Назва речовини (виробу), що горить або пожежонебезпечної операції	Температура полум'я (тління або нагрівання), К	Час горіння (тління), хв.
Легкозаймисті та горючі рідини	1153	—
Деревина та лісопиломатеріали	1273	—
Природні та зріджені гази	1473	—
Газове зварювання металу	3423	—
Газове різання металу	1623	—
Тліюча цигарка	593...683	2...2,5
Тліюча сигара	693...733	26...30
Сірник, що горить	893...1108	0,33

Таблиця 6.3

Критичні значення інтенсивності опромінення залежно від тривалості опромінення для деяких речовин

Назва матеріалу	Мінімальна інтенсивність опромінення, Вт/м ² , при тривалості опромінення, хв.		
	3	5	15
Деревина (сосна вологістю 12 %)	18800	16900	13900
Дерев'яно-стружкові плити (густина 417 кг/м ³)	13900	11900	8300
Торф брикетний	31500	24400	13200
Торф кусковий	16600	14350	9800
Бавовна-волокно	11000	9700	7500
Шорсткий пластик	21600	19100	15400
Склопластик	19400	18600	17400
Пергамін	22000	19750	17400
Гума	22600	19200	14800
Вугілля	—	35000	35000

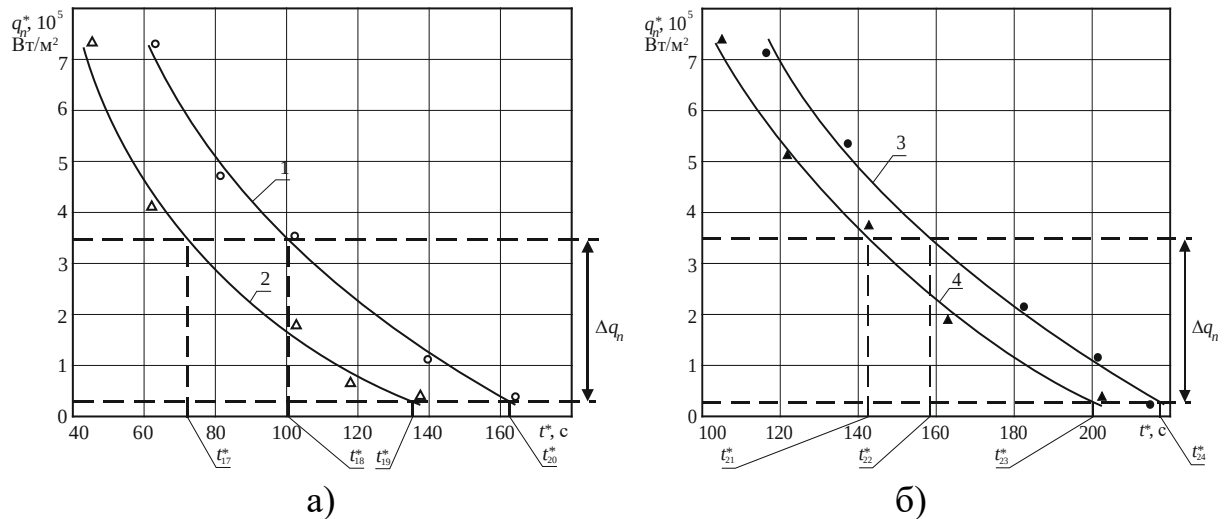


Рисунок 6.2 - Залежності $q_n^*(t^*)$ циліндричних зарядів сумішей на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ (а) та $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ (б) для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,6$ ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $d_N = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $D = 2 \dots 3 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка сталева; $h = 2 \dots 2,5 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ——— розрахункова крива; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle$ – експериментальні дані; $\Delta q_n = 2,5 \cdot 10^4 \dots 3,5 \cdot 10^5$ Вт/м².

З використанням розроблених методів для циліндричних зарядів піротехнічних спалахувачів на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ та $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ були проведені розрахунки залежностей $q_n^*(t^*)$ (q_n^*, t^* – критичні значення зовнішнього теплового потоку та часу його дії) для різних технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача α , відносного вмісту добавки органічної ε_n та неорганічної речовини ε_ϕ , середнього розміру частинок металевого пального d_m та окиснювача d_N , коефіцієнта ущільнення суміші K_Y , діаметра заряду D , матеріалу оболонки та її товщини h) (рис. 6.2 – 6.4), які були зіставлені з отриманими експериментальними даними.

З даних, представлених на рис. 6.2 – 6.4, випливає, що теплові потоки q_{ni} ($i = 1, 2, \dots$), які реалізуються на практиці, від різних осередків пожежі можуть

перевищувати критичні значення для розглядуваних зарядів сумішей при тривалостях їх дії $t^* > t_j^*$ ($j = 1, 2, \dots$), які суттєво залежать від технологічних параметрів сумішей (табл. 6.4).

Таким чином, шляхом збільшення вмісту металевого пального у суміші та зменшення середнього розміру його частинок значення t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) можна збільшити у 1,5...2 рази, що вказує на те, що заряди сумішей стають більш стійкими до зовнішніх теплових впливів.

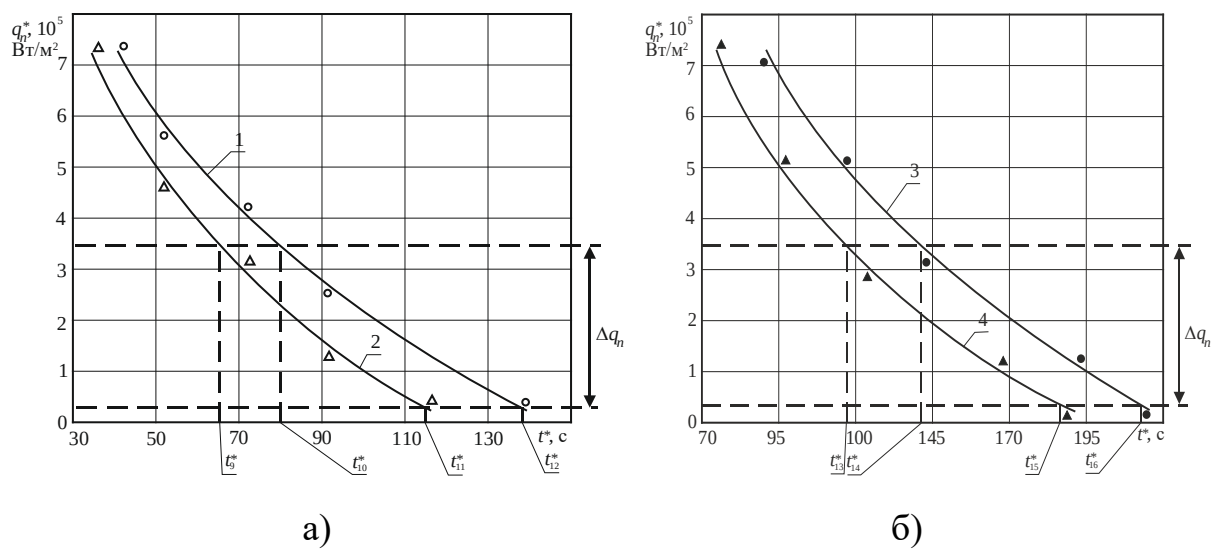


Рисунок 6.3 - Залежності $q_n^*(t^*)$ циліндричних зарядів сумішей на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + парафін + NaF (а) та $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + парафін + NaF (б) для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 1,0$ ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $d_N = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $D = 2 \dots 3 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка сталева; $h = 2 \dots 2,5 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані; $\Delta q_n = 2,5 \cdot 10^4 \dots 3,5 \cdot 10^5$ Вт/м².

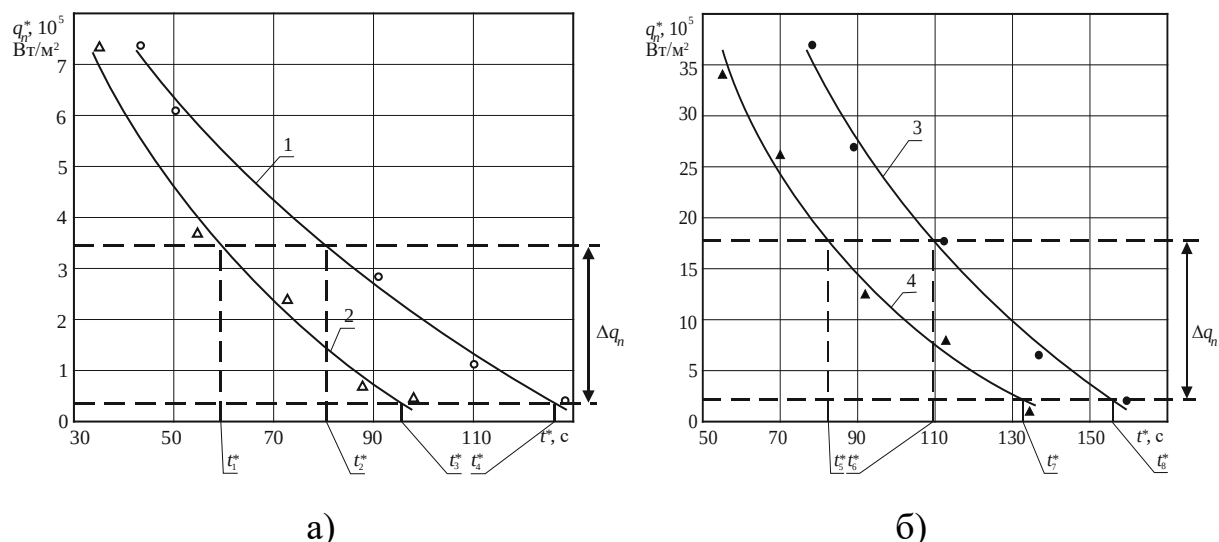


Рисунок 6.4 - Залежності $q_n^*(t^*)$ циліндричних зарядів сумішей на основі Mg + NaNO₃ + парафін + NaF (а) та Al + NaNO₃ + парафін + NaF (б) для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 1,5$ ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $d_N = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $D = 2 \dots 3 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка сталева; $h = 2 \dots 2,5 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані; $\Delta q_n = 2,5 \cdot 10^4 \dots 3,5 \cdot 10^5$ Вт/м².

6.2. Науково-технічна база експериментальних даних із визначення нестійких режимів процесів займання та розвитку горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей для зниження кількості пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах зовнішніх термодій

В основу бази даних (рис. 6.5) покладено спеціалізований програмний комплекс (СПК2), що складається з двох стандартних пакетів прикладних програм (ППП4, ППП5) по методам первинної математичної обробки отриманих даних та методам регресії для побудови експериментальних кривих на ПК в режимі діалогу та реального часу, що дозволяють визначати закономірності впливу широкого класу технологічних параметрів сумішей (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та природи добавки органічної

та неорганічної речовини, вологості окиснювача, природи та дисперсності металевого пального, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметра їх зарядів, матеріалу та товщини оболонки), складу та вологості навколишнього середовища на характеристики процесів займання та розвитку горіння сумішей (температуру та час затримки займання, швидкість розвитку горіння) та встановлювати нестійкі вибухонебезпечні режими розвитку їх горіння при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках, контроль за якими дозволяє зменшувати кількість пожежонебезпечних руйнувань виробів.

6.2.1. Кількісна оцінка ймовірності виникнення пожежі на об'єкті, де зберігаються вироби з піротехнічними спалахувачами

Для запобігання передчасного займання та подальшого пожежонебезпечного руйнування виробів із піротехнічними спалахувачами на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей із добавками органічних та неорганічних речовин в умовах зовнішньої термічної дії (наприклад, при виникненні пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, при їх транспортуванні тощо) необхідним є запобігання утворення в горючому середовищі осередків екзотермічного окиснення частинок металевого пального в продуктах розкладання окиснювача, добавок органічних та неорганічних речовин, що забезпечується максимально можливим застосуванням порошків компонентів у вказаних зарядах зі зниженою горючістю, яка досягається шляхом варіювання їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, їх коефіцієнта ущільнення, розмірів їх заряду (діаметра, висоти, геометричної форми тощо)) (згідно ДСТУ 8828:2019. Пожежна безпека. Загальні вимоги. п. 7. Вимоги до способів забезпечення пожежної безпеки комплексом протипожежного захисту).

Таблиця 6.4

Діапазони зміни критичних значень часів дії t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) зовнішніх теплових потоків q_{ni}^* ($i = 1, 2, \dots$) для різних значень технологічних параметрів суміші

Параметр Суміш	q_{ni}^* , Вт/м ²	t_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	$q_{n1}^* = 3,5 \cdot 10^5$	$\alpha = 1,5$ $t_1^* > 63$ при $d_m = 305$ мкм; $t_2^* > 81$ при $d_m = 54$ мкм
		$\alpha = 1,0$ $t_9^* > 68$ при $d_m = 305$ мкм; $t_{10}^* > 83$ при $d_m = 54$ мкм
		$\alpha = 0,6$ $t_{17}^* > 73$ при $d_m = 305$ мкм; $t_{18}^* > 101$ при $d_m = 54$ мкм
	$q_{n2}^* = 2,5 \cdot 10^4$	$\alpha = 1,5$ $t_3^* > 97$ при $d_m = 305$ мкм; $t_4^* > 125$ при $d_m = 54$ мкм
		$\alpha = 1,0$ $t_{11}^* > 115$ при $d_m = 305$ мкм; $t_{12}^* > 139$ при $d_m = 54$ мкм
		$\alpha = 0,6$ $t_{19}^* > 136$ при $d_m = 305$ мкм; $t_{29}^* > 163$ при $d_m = 54$ мкм
Суміш на основі Al + NaNO ₃ + парафін + NaF	$q_{n1}^* = 3,5 \cdot 10^5$	$\alpha = 1,5$ $t_5^* > 85$ при $d_m = 310$ мкм; $t_6^* > 98$ при $d_m = 56$ мкм
		$\alpha = 1,0$ $t_{13}^* > 98$ при $d_m = 310$ мкм; $t_{14}^* > 143$ при $d_m = 56$ мкм
		$\alpha = 0,6$ $t_{21}^* > 144$ при $d_m = 310$ мкм; $t_{22}^* > 152$ при $d_m = 56$ мкм
	$q_{n2}^* = 2,5 \cdot 10^4$	$\alpha = 1,5$ $t_7^* > 137$ при $d_m = 310$ мкм; $t_8^* > 158$ при $d_m = 56$ мкм
		$\alpha = 1,0$ $t_{15}^* > 188$ при $d_m = 310$ мкм; $t_{16}^* > 213$ при $d_m = 56$ мкм
		$\alpha = 0,6$ $t_{23}^* > 201$ при $d_m = 310$ мкм; $t_{24}^* > 218$ при $d_m = 56$ мкм

Для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах зовнішніх термічних дій (див. ДСТУ 8828:2019 п. Б. Метод визначення ймовірності виникнення пожежі на об'єкті; п. Б.3.4. Розрахунок ймовірності появи джерела запалювання (ініціювання горіння та вибуху)) використовується методика розрахунку ймовірності $P_1(ДЗ)$ появи джерела запалювання в одному піротехнічному виробі, що ініціює процес передчасного виникнення горіння основного заряду багатокомпонентної

суміші виробу. При цьому враховується, що при зберіганні або транспортуванні піротехнічних виробів заздалегідь неможливо передбачити конкретні умови, при яких можуть виникнути зовнішні дії на поверхню цих виробів, які можуть призводити до появи в заряді нітратно-металевих джерел запалювання осередків екзотермічного окиснення частинок металів в продуктах розкладання інших компонентів, що призводять до спалахування та ініціювання джерел запалювання та, у кінцевому підсумку, до пожежонебезпечного руйнування виробів. Тому згідно з ДСТУ 8828:2019 (див. Б.3.4, формула (Б.30)) для розрахунку $P_1(ДЗ)$ використовується наступний вираз

$$P_1(ДЗ) = 1 - e^{-\tau/\tau_{0.3}}, \quad (6.3)$$

де τ – час зберігання (транспортування) піротехнічного виробу на протязі аналізованого періоду часу, г.; $\tau_{0.3} = 3,03 \cdot 10^4 \cdot E_0^{1,2}$ – середній час зберігання (транспортування) до появи (ініціювання) джерела запалювання, г.; E_0 – мінімальна енергія запалювання ущільненої суміші розглядуваних компонентів (утворення осередків екзотермічного окиснення), Дж. Величина E_0 визначається як мінімальна енергія, яка необхідна для нагріву об'єму реакційної зони к-фази заряду суміші від початкової температури (T_0 , К) до температури її займання (T_3 , К) в умовах зовнішньої термодії:

$$E_0 = \rho_c \cdot c_c \cdot \Delta V_c (T_3 - T_0), \quad (6.4)$$

де ρ_c , c_c – густина (кг/м³) та питома теплоємність (Дж/кг·К) заряду суміші; ΔV_c – об'єм реакційної зони к-фази суміші, в межах якої відбувається повне термічне розкладання окиснювача та добавок органічних речовин, а також екзотермічне окиснення частинок металів, що призводять, у кінцевому підсумку, до займання суміші, м³.

При цьому, враховуючи, що заряд має діаметр D , а товщина реакційної зони к-фази складає δ_1 , у першому наближенні, можна вважати

$$\Delta V_c = \frac{\pi D^2 \cdot \delta_1}{4}. \quad (6.5)$$

Підставляючи (6.5) у (6.4), отримуємо

$$E_0 = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot \delta_1 \cdot \rho_c \cdot c_c}{4} \cdot (T_3 - T_0). \quad (6.6)$$

Згідно встановленого механізму горіння розглядуваних піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних та неорганічних речовин [179, 266, 267] величина δ_1 , в першому наближенні, визначається співвідношенням

$$\delta_1 = \frac{2R \cdot T_n \cdot a_c}{E_1 \cdot u}, \quad (6.7)$$

де R – газова стала, Дж/моль·К; T_n – температура поверхні горіння суміші, К; a_c – коефіцієнт температуропровідності суміші, м²/с; u – швидкість горіння суміші, м/с; E_1 – енергія активації процесу повного термічного розкладання NaNO_3 при $T = T_n$, як основного джерела активних газоподібних продуктів ($E_1 \gg RT$), кДж/моль. Згідно отриманим експериментальним даним (для $\alpha = 0,4 \dots 0,5$ та $K_y = 0,95 \dots 0,96$): $T_n = 1100 \dots 1300$ К; $u = 1,5 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ м/с; $E_1 = 139,2$ кДж/моль; $a_c = 4,2 \cdot 10^{-6} \dots 12,3 \cdot 10^{-6}$ м²/с, величина $\delta_1 = 70 \dots 350$ мкм, тобто по порядку величини відповідає середньому розміру частинок використовуваних порошків Mg ($d_m = 54 \dots 305$ мкм) та Al ($d_m = 56 \dots 310$ мкм).

Для знаходження температури займання (T_3) та часу індукції (затримки) (τ_i) були проведені експериментальні дослідження процесів займання зарядів сумішей Mg + NaNO_3 + парафін + NaF та Al + NaNO_3 + парафін + NaF в умовах зовнішніх термічних впливів для різних технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача α , відносного вмісту добавки органічної ε_n та неорганічної ε_ϕ речовини, середнього розміру частинок металевго пального d_m та окиснювача d_N , коефіцієнта ущільнення суміші K_y , діаметра заряду D , матеріалу оболонки та її товщини h) (рис. 6.6, 6.7).

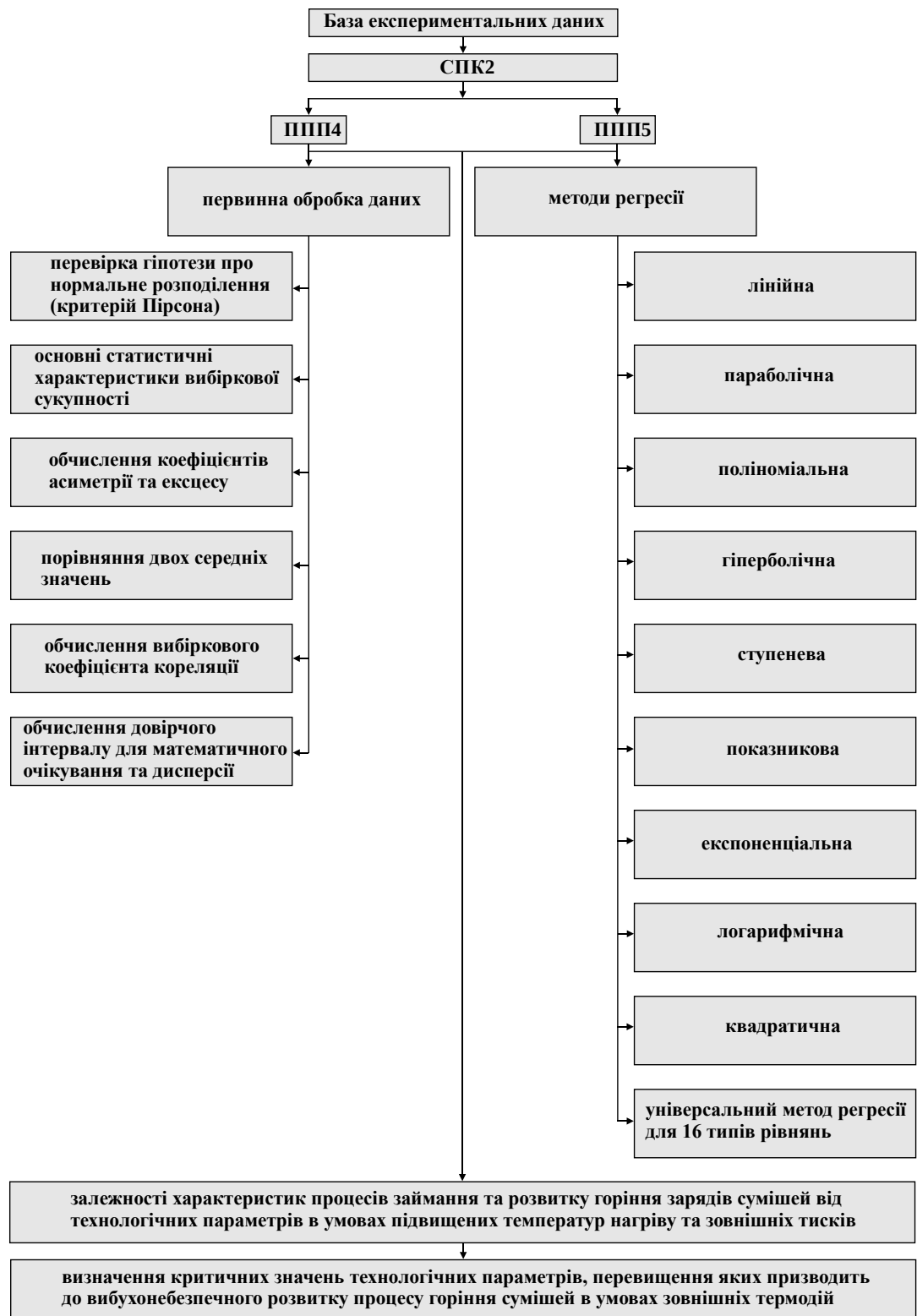


Рисунок 6.5 - База отриманих експериментальних даних [171, 173, 176, 178, 180, 182, 183, 185] та спеціалізований програмний комплекс (СПК2) з стандартних пакетів прикладних програм ППП4 – ППП5 [35, 144] для отримання залежностей характеристик займання та розвитку горіння зарядів сумішей від технологічних параметрів, визначення їх критичних значень, що призводять до пожежовибухонебезпечного руйнування виробів в умовах зовнішніх термічних впливів.

З даних, представлених на рис. 6.6, 6.7 випливає, що величини T_z та τ_i суттєво залежать від вмісту окиснювача у суміші та дисперсності металевого пального: при зменшенні α від $\alpha = 1,5$ до $\alpha = 0,4$; d_m від $d_m = 305$ мкм до $d_m = 56$ мкм (для частинок Mg) та від $d_m = 310$ мкм до $d_m = 54$ мкм (для частинок Al) значення T_z зростають у 1,5...2 рази, а τ_i – у 2,5...3 рази.

Таким чином, використання дрібнодисперсних металевих порошків на стадії виготовлення зарядів піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металевих сумішей з надлишком металевого пального дозволить підвищити час їх передчасного спрацьовування в умовах зовнішньої термічної дії і, тим самим, підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів на їх основі. Для кількісної оцінки зазначеного вище розрахуємо ймовірність $P_1(ДЗ)$ ініціювання джерела запалювання при термічній дії, тобто ймовірність пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів у цих умовах.

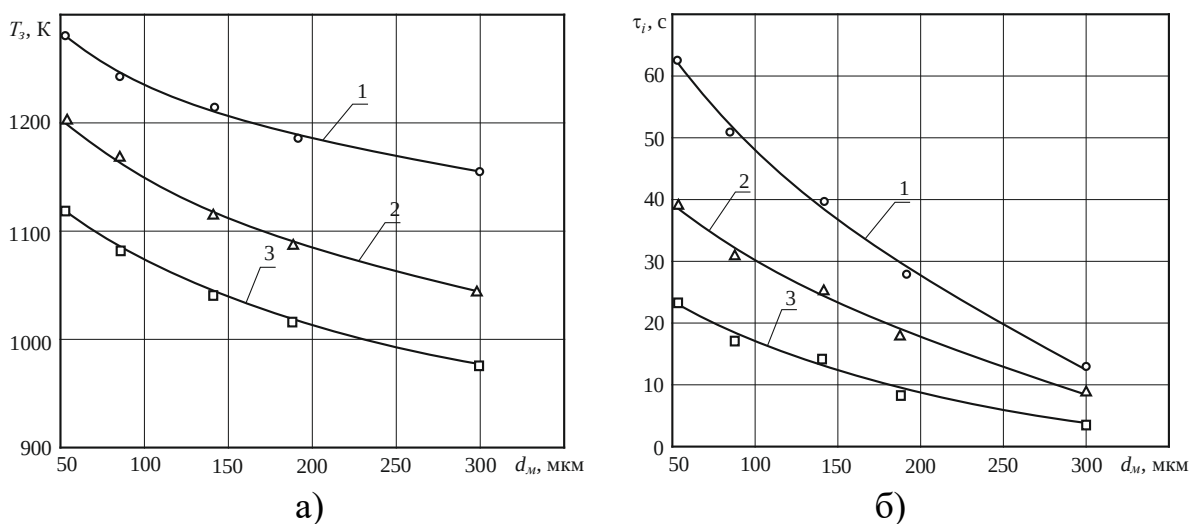


Рисунок 6.6 - Залежності температури займання (а) та часу індукції (б) циліндричних зарядів сумішей на основі $Mg + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$ від середнього розміру частинок металевого пального для значень коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,4$ (1); 1,0 (2); 1,5 (3) ($\epsilon_n = 0,2$; $\epsilon_\phi = 0,1$; $d_N = 106$ мкм; $K_Y = 0,95...0,96$; $D = 2...3 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка сталевая; $h = 2...2,5 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): $\circ$, Δ , $\square$ – експериментальні дані.

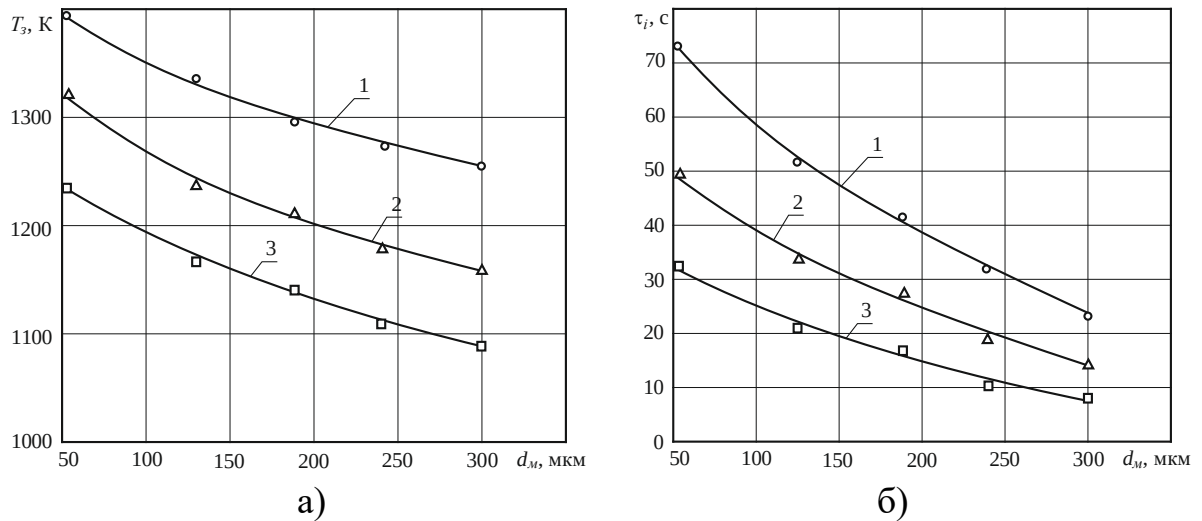


Рисунок 6.7 - Залежності температури займання (а) та часу індукції (б) циліндричних зарядів сумішей на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від середнього розміру частинок металевого пального для значень коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,4$ (1); 1,0 (2); 1,5 (3) ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $d_N = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $D = 2 \dots 3 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка сталевая; $h = 2 \dots 2,5 \cdot 10^{-3}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): $\circ$, Δ , $\square$ – експериментальні дані.

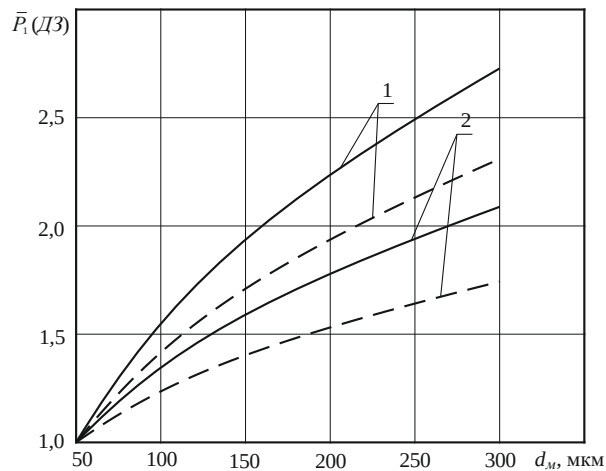


Рисунок 6.8 - Залежність відносної ймовірності $\bar{P}_1(D3)$ ($\bar{P}_1(D3) = \frac{P_1(D3)}{P_1^*(D3)}$), де $P_1^*(D3)$ – значення ймовірності для мінімального розміру частинок металевого пального з використовуваних на практиці діапазонів його зміни [35, 144]) пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів при зовнішній термічній дії від дисперсності порошків металевих палих та їх вмісту у сумішах, що використовуються у зарядах піротехнічних спалахувачів: 1 – перший виріб з нітратно-алюмінієвим спалахувачем; 2 – другий виріб з нітратно-магнієвим спалахувачем (див. табл. 6.5); ———— – суміші з $\alpha = 0,4$; - - - - - – суміші з $\alpha = 1,5$.

Розраховуючи за формулами (6.3) – (6.7) на прикладі двох серійних піротехнічних виробів з різними нітратно-металізованими спалахувачами (табл. 6.5), використовуючи отримані дані (див. рис. 6.6, 6.7), а також відомі фізико-хімічні характеристики розглядуваних сумішей отримуємо, що ймовірність $P_1(D3)$ зі зменшенням α та d_m може суттєво зменшуватися (рис. 6.8): для виробу 1 – у 2,3...2,8 раза; для виробу 2 – у 1,7...2,1 раза. Отже, шляхом зміни вмісту порошкоподібних металевих пальних та їх дисперсності, що використовуються у піротехнічних нітратно-металевих спалахувачах виробів, можна підвищити їх пожежну безпеку в умовах зовнішньої термічної дії більше, ніж у 1,5...2,5 раза. Крім цього, замінюючи одне металеве пальне іншим, також можна суттєво підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів у вказаних умовах: наприклад, заміна магнієвого порошку алюмінієвим може підвищити пожежну безпеку виробу у 1,8 раза.

Таблиця 6.5

Перелік піротехнічних виробів загальнопромислового призначення, на прикладі яких апробувалась методика розрахунку ймовірності $P_1(D3)$

№ п/п	Призначення	Склад заряду піротехнічного спалахувача	Рецептура основного заряду піротехнічної суміші	відносний масовий вміст компонентів суміші, %
1	Трасери для артснарядів (трасери білого вогню)	Суміш на основі Al + NaNO ₃ + парафін + NaF	Ba(NO ₃) ₂	60
			Mg	34
			Фенол-формальдегідна смола	6
2	Освітлювальні снаряди	Суміші на основі Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	Ba(NO ₃) ₂	76,0
			Al – пудра	10,0
			Al – порошок	8,0
			Касторове масло	2,0
			Сірка	4,0

Розроблені науково обґрунтовані методи та науково-технічна база експериментальних даних знайшли практичне використання та впровадження (підтверджено актами впровадження) в практичну діяльність ДСНС України та підприємств і організацій України (Головне управління ДСНС України у м. Київ (акт впровадження від 02.05.2024 р.), Інститут державного управління та наукових досліджень з цивільного захисту (ІДУНДЦЗ) ДСНС України (акт впровадження від 27.02.2024 р.), Міжрегіональний центр Гуманітарного розмінування та швидкого реагування ДСНС України (акт впровадження від 22.02.2024 р.), ДП «Науково-дослідний інститут «Квант» (акт впровадження від 30.01.2024 р.), ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» (акт впровадження від 26.01.2024 р.), НВП «Спаринг-Віст Центр» (м. Львів) (акт впровадження від 24.01.2024 р.)).

Впровадження засобів контролю та технологічних рекомендацій дозволило:

- підвищити рівень пожежної безпеки об'єктів з наявністю піротехнічних виробів шляхом мінімізації часів спрацьовування різних типів пожежних сповіщувачів у разі пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби та боєприпаси, залежно від природи пального матеріалу, а також відстані та висоти їх розміщення від потенційного осередку пожежі;
- знизити ймовірність пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах їхнього зберігання та транспортування за умов зовнішніх термічних дій у 1,5...2,5 рази;
- попереджати передчасні вибухонебезпечні руйнування виробів в умовах їх застосування;
- сформульовано пропозиції щодо внесення змін та доповнень до Національних стандартів України щодо піротехнічних виробів побутового призначення.

Крім цього, результати дисертації використовуються в освітньому процесі Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України при здійсненні

підготовки фахівців для ДСНС України за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього рівня «бакалавр», «магістр», «доктор філософії», що дає змогу підвищити ефективність навчального процесу та сприяє досягненню заявлених в освітніх програмах цілей та програмних результатів навчання (акт впровадження від 30.04.2024 р.).

Висновки до розділу 6

В результаті використання розроблених методів та бази експериментальних даних на підприємствах та організаціях України в нормативних документах отримано наступні результати.

1. На етапі виготовлення виробів шляхом регулювання технологічних параметрів зарядів сумішей (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та властивості добавки органічних та неорганічних речовин, властивості та дисперсності металевого пального тощо) за рахунок збільшення температури їх займання у 1,5...2 рази та часу індукції у 2,5...3 рази підвищено рівень пожежної безпеки об'єктів із наявністю піротехнічних виробів шляхом мінімізації часу спрацьовування різних типів пожежних сповіщувачів у разі пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються вироби, а також знижено ймовірність пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів під час їхнього зберігання та транспортування з урахуванням впливу зовнішніх термічних дій у 1,5...2,5 рази.
2. В умовах застосування виробів з урахуванням впливу зовнішніх термоударних впливів шляхом керування режимами їхнього запуску (корекцією швидкості та кутів, під якими вони вистрілюються) дозволяє знизити температуру нагріву металевих корпусів виробів (більше ніж у 2...2,5 рази), що, в свою чергу, дає змогу попереджати передчасні вибухонебезпечні руйнування виробів під час пострілу та польоту.
3. Сформульовано пропозиції щодо внесення змін та доповнень до Національних стандартів України щодо піротехнічних виробів побутового призначення.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі вирішено нову науково-технічну проблему, яка полягає в розвитку наукових основ запобігання пожежовибухонебезпечних загорянь піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей шляхом встановлення критичних режимів їхнього нагріву, займання та розвитку горіння в умовах зовнішніх термічних дій, як основи для попередження виникнення та поширення пожежі під час зберігання, транспортування та застосування виробів.

Основні наукові та практичні результати роботи зводяться до наступного.

1. Проведено систематизацію та аналіз процесів термічної дії на піротехнічні вироби на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей із добавками різних речовин в умовах їхнього зберігання, транспортування та застосування, що дозволило встановити причини передчасного пожежовибухонебезпечного руйнування виробів та сформулювати шляхи їхнього подолання.
2. Розроблено математичні моделі нагріву нерухомих виробів із зарядами сумішей різної геометричної форми та розмірів (плоско-паралельні пластини та пластини подвійної кривизни, циліндричні стрижні та напівсферичні елементи) в умовах зберігання і транспортування, які відрізняються від відомих тим, що вони враховують технологічні параметри сумішей, а також температурні залежності їхніх теплофізичних властивостей (об'ємної теплоємності $C_V(T)$, коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$), що дозволяє більш точно визначати розподіл температури по товщині заряду (відносна похибка знижена до 5...7 % замість 10...12 % у вихідних методах) залежно від величини зовнішнього теплового потоку і часу його дії. За допомогою даних моделей встановлено, що збільшення теплового потоку від $2 \cdot 10^5$ Вт/м² до $3 \cdot 10^5$ Вт/м² у діапазоні, характерному для полум'я відомих горючих матеріалів, призводить до зростання температури поверхні заряду суміші в 5...7 разів за часу теплової дії 7...12 с, що може перевищувати їхні критичні значення, за яких

відбувається передчасне пожежовибухонебезпечне займання сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів.

3. Запропоновано нові математичні моделі зовнішніх термоударних впливів на вироби із зарядами сумішей циліндричної та напівсферичної форми за умов запуску та польоту, які враховують технологічні параметри суміші та її термомеханічні характеристики, температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності); розподілу зовнішнього теплового потоку вздовж поверхні оболонки заряду суміші залежно від режиму обтікання (ламіна́рний, турбулентний). Ці моделі дозволяють з відносною похибкою 7...9 % визначати розподіли температури вздовж поверхні оболонки та по її товщині залежно від швидкості повітряного потоку та часу його дії. При цьому показано, що розподіл теплового потоку вздовж поверхні оболонки найбільше залежить від режиму обтікання: для ламина́рного режиму – максимум теплового потоку знаходиться поблизу її передньої критичної точки ($x = 0$, $V = 0$ – циліндрична оболонка; $\varphi = 0$, $\theta = 0$ – напівсферична оболонка), а для турбулентного режиму – цей максимум зміщується: у випадку циліндричної оболонки – від $x = 0$ до $x_{max} = (0,53...0,65) L$ (L – довжина оболонки); у випадку напівсферичної оболонки – від $\varphi = 0$ до $\varphi_{max} = 18...22^\circ$. Збільшення швидкості потоку повітря від $5 \cdot 10^2$ м/с до $2 \cdot 10^3$ м/с та часу його впливу до 20 с призводить до зростання максимальної температури поверхні оболонки $(T_n)_{max}$ у 1,4...2,7 рази для ламина́рного режиму обтікання та у 2,5...4,6 рази – для турбулентного режиму. При цьому максимальна температура внутрішньої поверхні оболонки, що межує із зарядом суміші, у 1,2...1,3 рази менша для ламина́рного режиму обтікання та у 1,4...1,5 рази менша для турбулентного режиму обтікання. Запропоновані моделі дають змогу визначати критичні значення параметрів зовнішніх термоударних впливів на заряди сумішей (швидкість обдуву потоком повітря, тривалість його дії), а також місця розташування ділянок на

поверхні корпусів виробів, де відбуваються їхні пожежовибухонебезпечні руйнування.

4. За допомогою термодинамічних розрахунків визначено нові залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату від співвідношення компонентів (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавок органічних та неорганічних речовин), зовнішнього тиску. Встановлено: температура продуктів згоряння T_z суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача α та має максимальне значення $(T_z)_{max} = 2520...4300$ К за $\alpha = \alpha_{(T_z)_{max}} = 1,0...2,0$ при тисках $P = 10^5...3 \cdot 10^7$ Па та величини добавки $\varepsilon = 0...0,2$; збільшення зовнішнього тиску призводить до підвищення значення T_z без зміни характеру залежності $T_z(\alpha)$; введення добавок органічних та неорганічних речовин в суміш може спричиняти як зниження, так і підвищення значення T_z залежно від величин ε та α ; при цьому вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей для усіх значень α та P найбільше залежить від властивостей та величини добавки. Ці методи дають змогу при визначенні критичних діапазонів зміни технологічних параметрів сумішей шляхом контролю рівня температур продуктів згоряння сумішей та відносного вмісту у них високотемпературного конденсату забезпечувати пожежобезпечні властивості зарядів сумішей під час застосування виробів.

5. Встановлено механізм та розроблено нові математичні моделі процесу горіння багатокомпонентних ущільнених сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавки органічних та неорганічних речовин за умов зовнішніх термічних дій. Ці моделі враховують кінетичні характеристики термічного розкладання окиснювача та добавок речовин; закономірності процесів передполум'яного окиснення та розвитку горіння частинок металу в продуктах розкладання; термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату. З відносною похибкою 9...12 % моделі

дозволяють визначати залежності швидкості розвитку процесу горіння сумішей від технологічних параметрів їхніх зарядів (коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки речовини, дисперсності компонентів) та зовнішніх умов (температури нагріву, зовнішнього тиску). Це дає змогу знаходити їхні критичні значення в умовах зовнішніх термічних дій, перевищення яких призводить до різкого прискорення процесу горіння та пожежонебезпечного руйнування виробів.

6. Отримано нові експериментальні дані, які дають змогу формувати з відносною похибкою 5...7 % базу даних із урахуванням залежностей швидкості горіння сумішей від технологічних параметрів їх зарядів (співвідношення та дисперсності компонентів, товщини та матеріалу оболонки) та зовнішніх чинників (підвищених температур нагріву та зовнішні тиски). Встановлено, що збільшення температури нагріву від 293 К до 800 К, зовнішнього тиску від 10^5 Па до $3 \cdot 10^7$ Па в застосовуваних у піротехнічному виробництві діапазонах зміни технологічних параметрів та різних зовнішніх умов (складу та відносної вологості навколишнього середовища) може спричинити різке зростання швидкості горіння сумішей (більш ніж у 4...6 разів). Водночас у деяких діапазонах зміни зазначених параметрів також може спостерігатися значне зменшення швидкості горіння (більш ніж у 3...4 рази). Це дає змогу визначати критичні діапазони зміни технологічних параметрів, перевищення яких призводить до різкого зростання швидкості горіння та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

7. Розроблено нові науково обґрунтовані методи та алгоритми їхнього практичного застосування для визначення допустимих діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних дій (теплових потоків, швидкостей обдуву потоком повітря для різних режимів обтікання, тривалості їх дії) на заряди сумішей, а також швидкостей розвитку процесу їхнього горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для різних технологічних параметрів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів), що дає

змогу запобігати передчасному пожежовибухонебезпечному руйнуванню виробів.

8. Основні результати роботи знайшли практичне використання та впроваджені у практичну діяльність ДСНС України, а також на підприємствах і організаціях України у вигляді: розроблених науково обґрунтованих методів визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій на заряди сумішей, що призводять до передчасного їхнього займання та вибухонебезпечного розвитку горіння; створеної бази експериментальних даних щодо визначення впливу широкого класу технологічних параметрів зарядів сумішей на швидкість та вибухонебезпечні режими розвитку їхнього горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Ці результати використані у нормативних документах щодо проектування, виготовлення, зберігання і застосування піротехнічних виробів на основі багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей різного призначення, що дозволило знизити ймовірність виникнення пожежонебезпечних руйнувань виробів під час їхнього зберігання та транспортування з урахуванням зовнішніх термічних впливів у 1,5...2 рази, а також попереджати передчасні вибухонебезпечні руйнування виробів під час пострілу та польоту. Розроблено зміни та доповнення до Національних стандартів України щодо піротехнічних виробів побутового призначення.

Окрім цього результати роботи використовуються у організації освітнього процесу в закладах вищої освіти України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антонов А. В., Боровіков В. О., Орел В. П., Жартовський В. М., Ковалишин В. В. Вогнегасні речовини. Київ, 2004. 171 с.
2. Антонов А. В., Стилик І. Г. Методи випробувань вогнегасних порошків з визначення їх вогнегасної здатності за класом пожежі. *Вісник УкрНДІПБ*. 2013. № 2(28). С. 242–248.
3. Антонов А. В. Наукові основи розроблення та технології застосування екологічно прийнятних вогнегасних речовин. *Сучасний стан цивільного захисту України: перспективи та шляхи до Європейського простору. Матеріали XVII Всеукраїнської науково-практичної конференції рятувальників*. ІДУЦЗ. Київ, 2015. С. 23–24.
4. Бородіна О., Козяр Н., Щіпець С., Гончар С. Обґрунтування способів та методів визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі, при перевищенні якого відбуватиметься спрацювання системи. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2021. С. 6 – 7.
5. Баланюк В. М., Козяр Н. М., Гарасимюк О. І., Лозинський А. Т. Вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність бінарної аерозольно-газової суміші. *Пожежна безпека*. 2016. № 28. С. 6-12.
6. Баланюк В.М., Ковалишин В.В., Козяр Н.М. Запобігання займання газових сумішей н-гептану комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2017. № 11(40)2017. С. 21-24.
7. Баланюк В. М, Козяр Н. М., Копистинський Ю. О., Кравченко А. В. Проблеми гасіння спиртів та їх сумішей. *Пожежна безпека*. 2018. № (33), С. 5-9.
8. Баланюк В. М., Козяр Н. М., Кравченко А. В. Спосіб підшарового гасіння спиртів вогнегасним аерозолем. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2019. №1(54)2019, С. 11-15.

9. Берещук Р. Б., Кириченко О. В., Кириченко Є. П., Гончар С. В. Аналіз пожежної небезпеки об'єктів зберігання вибухонебезпечних піротехнічних речовин. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених. Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів, ад'юнктів (аспірантів)*. Черкаси, 2021. С. 10–11.
10. Білку Д. Г., Откідич М. Я., Жеглова Т. О. та ін. Аналіз стану та участь УкрНДІПБ МВС України у виконанні державної програми забезпечення пожежної безпеки на 1995 – 2000 р.р. *Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека – 99»*. ЧПБ МВС України. Черкаси, 1999.
11. Богуслаєв В. А., Качан А. Я., Калініна Н. Є. Авіаційно-космічні матеріали та технології. *Довідник*. Запоріжжя: ВАТ «Мотор Січ», 2009. 351 с.
12. Борзяк П. Г., Непийко С. А. Властивості та застосування дисперсних порошків. *Зб. наук. праць АН України*. Київ, 1990. С. 4–22.
13. Бородіна О., Козяр Н., Щіпець С., Гончар С. Обґрунтування способів та методів визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі, при перевищенні якого відбуватиметься спрацювання системи. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2021. С. 6–7.
14. Ващенко В. А., Унрод В. І. Оптимальне управління процесом горіння при отриманні тугоплавких металоподібних фаз. *Зб. «Високотемпературні нітриди та матеріали на їх основі»*. Київ. 1985. С. 18–23.
15. Віткін Л., Ігнаткін В. Метрологічна надійність засобів вимірювальної техніки. Київ, 2008. 144 с.
16. Ващенко В. А. Оптимізація впливу зовнішніх дій на процеси взаємодії хвилі горіння з металізованими конденсованими системами. *Вісті АІНУ*. 1995. № 1. С. 31–39.

17. Ващенко В. А. Проектування оптимальних технологічних режимів взаємодії хвиль горіння з металізованими конденсованими системами. *Вісник АІНУ*. 1995. № 2. С. 41–48.
18. Ващенко В. А. Дослідження нагріву металевої оболонки зовнішнім надзвуковим газовим потоком і внутрішнім струменем рідкого металу. *«Гідроаеромеханіка в інженерній практиці»: Матеріали II республіканської науково-технічної конференції*. Київ, 1997. С. 19–20.
19. Ващенко В. А. Моделювання охолодження конденсату на стінках каналу при русі двохфазного потоку. *«Гідроаеромеханіка в інженерній практиці»: Матеріали II республіканської науково-технічної конференції*. Київ, 1997. С. 72.
20. Ващенко В. А., Заїка П. І. Термодинамічне прогнозування меж горіння конденсованих систем металл + окислювач + органічна добавка при різних зовнішніх умовах. *Збірник «Проблеми пожежної безпеки»*. 1998. № 4. С. 32–34.
21. Ващенко В. А., Краснов Д. М., Заїка П. І. Вплив великих швидкостей обертання виробу на процеси в хвилі горіння. *Вісник Сумського державного університету*. 1998. № 1(9). С. 67–74.
22. Ващенко В. А., Краснов Д. М., Заїка П. І. Розрахунок нагріву металевої оболонки виробу при зустрічному обдуві потоком повітря і обертання. *«Гідроаеромеханіка в інженерній практиці»: Матеріали II республіканської науково-технічної конференції*. Черкаси, 1998. С. 228–231.
23. Ващенко В. А., Краснов Д. М., Заїка П. І. Стійкість процесу розповсюдження хвилі горіння по металізованим конденсованим системам в колі відцентрових прискорень. *«Гідроаеромеханіка в інженерній практиці»: Матеріали II республіканської науково-технічної конференції*. Черкаси, 1998. С. 223–227.
24. Ващенко В. А., Заїка П. І., Краснов Д. М., Стащенко С. І., Кикоть Ю. І. Термодинамічні основи прогнозування меж горіння металізованих конденсованих систем. *Вісник Сумського державного університету*. 1999.

№ 2(13). С. 89–98.

25. Ващенко В. А., Заїка П. І., Стащенко С. І., Кикоть Ю. І. Межі горіння конденсованих систем магній + нітрат натрію по відношенню до компонентів. *«Пожежна безпека – 99»: Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 1999. Ч. 1. С. 176–177.

26. Ващенко В. А., Заїка П. І., Стащенко С. І. Залежність швидкості горіння конденсованих систем магній + нітрат натрію від кутової швидкості обертання. *«Пожежна безпека – 99»: Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 1999. Ч. 1. С. 178–180.

27. Ващенко В. А., Заїка П. І. Технологічне горіння. *«Пожежна безпека – 99»: Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 1999. Вип. 1. С. 96–99.

28. Ващенко В. А., Заїка П. І., Стащенко С. І. Вплив природи окислювача на швидкість горіння конденсованих систем магній + нітрати лужних і лужноземельних металів. *«Пожежна безпека – 99»: Матеріали IV міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 1999. Ч. 1. С. 174–176.

29. Ващенко В. А., Краснов Д. М., Заїка П. І. Математичне моделювання та розрахунок швидкості горіння конденсованих систем метал + окислювач при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисків. *Вісник Сумського державного університету*. 2000. № 15. 73–84.

30. Ващенко В. А., Яценко І. В., Заїка П. І. Математичне моделювання горіння сумішевих твердих палив. *Вісник ЧДТУ*. 2002, № 4. С. 91–97.

31. Ващенко В. А., Заїка П. І., Стащенко С. І., Яценко І. В. Основні властивості компонентів системи магній + нітрат натрію в умовах горіння. *Навчальний посібник*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля МВС України, 2003. 189 с.

32. Ващенко В. А. Теоретичні основи теплотехніки. *Курс лекцій*. Черкаси: ЧДТУ, 2003. 80 с.

33. Ващенко В. А., Вітько М. М., Кириченко О. В. та ін. Температура і склад продуктів горіння системи алюміній + нітрат натрію. *Міжнародна науково-практична конференція: Тези доповідей*. Черкаси, 2005. С. 222–223.
34. Ващенко В. А., Котельніков Д. І., Лега Ю. Г., Краснов Д. М., Яценко І. В., Кириченко О. В. Теплові процеси при електронній обробці оптичних матеріалів і експлуатації виробів на їх основі. *Монографія*. Київ: Наукова думка, 2006. 368 с.
35. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Лега Ю. Г., Заїка П. І., Яценко І. В., Цибулін В. В. Процеси горіння металізованих конденсованих систем. *Монографія*. Київ: Наукова думка, 2008. 745 с.
36. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Залежності швидкості горіння піротехнічних нітратних систем від співвідношення компонентів, знаходження концентраційних меж горіння в умовах підвищених швидкостей обдуву потоком повітря. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2008. Вип. 18. С. 257–261.
37. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Експериментальні дослідження різних режимів горіння піротехнічних нітратних систем в умовах надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2008. № 2(18). С. 102–109.
38. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Обґрунтування умов підвищення ефективності застосування піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2008. № 2(19). С. 91–101.
39. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Цибулін В. В., Яценко І. В., Андрієнко В. М. Вплив надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання на граничні нестійкі режими горіння піротехнічних нітратних

систем. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, 2009. № 2. С. 77–82.

40. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Комплекс дослідних установок, що моделюють реальні умови застосування піротехнічних нітратовмісних виробів. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2009. № 1(19). С. 127–137.

41. Ващенко В. А., Заїка П. І., Кириченко О. В., Щепак С. В., Блащук А. Д. Дослідження інтенсивності диспергування частнок магнію в зону полум'я при горінні нітратно-магнієвих систем. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць*. Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. № 7. С. 27–30.

42. Ващенко В. А., Антонюк В. С., Тимчик Г. С., Яценко І. В., Бондаренко М. О., Кириченко О. В., Рудь М. П. Основи теплоперенесення в елементах оптичного приладобудування. *Навчальний посібник*. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. 412 с.

43. Вибухи на складах боєприпасів в Україні. Історія катастроф. URL: <https://gordon.com/ukr/publications/vibuhi-na-skladah-bojepripasiv-v-ukrajini-istorija-katastrof-179716.html>.

44. Габріелян С. Г. Застосування аргона для пожежогасіння стружки сплавів магнію та титану, що утворюється при обробці на станках з числовим програмним управлінням і центрів обробки. *Пожежна безпека*. 2017. № 4. С. 45–51.

45. Гарасим'юк О. І., Баланюк В. М., Козяр Н. М. Застосування газо-аерозольно-порошкових вогнегасних сумішей для захисту від запалювальних сумішей. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2016. № 5/2(22)2016. С.10-14.

46. Гвоздь В., Кириченко О., Козяр Н., Мотрічук Р. Закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача в сумішах з алюмінієво-магнієвих сплавів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.116 – 117.

47. Гороновський І. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Є. Ф. Короткий довідник по хімії. Київ: Наукова думка, 1987. 829 с.
48. Грушовінчук О. В., Бобир А. С., Кириченко Є. П. Особливості проектування висотних житлових будинків із застосуванням світового досвіду. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2017. С. 20–21.
49. Діброва О. С., Барановський О. С., Кириченко О. В. Особливості проведення розрахунків температури і складу продуктів згоряння піротехнічних сумішей. *Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2017. С. 59–60.
50. Діброва О. С., Кириченко О. В. Вплив технологічних параметрів на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей. *Матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист»*. Черкаси, 2018. С. 32–34.
51. Діброва О. С., Кириченко О. В. Методика досліджень процесів розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей. *Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій»*. Черкаси, 2019. С. 176–177.
52. Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей. *Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист»*. Черкаси, 2019. С. 48–49.
53. Діброва О. С., Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. *International Scientific Journal «Intenauka»*. 2020. № 5/5799.

54. Діброва О. С., Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. *International Scientific Journal «Intenauka»*. 2020. № 5/5798.
55. ДСТУ EN 16256-2015 Вироби піротехнічні. Сценічні піротехнічні вироби.
56. Диринга Х., Майєр П., Фехнер Д., Болен Я., Кайнер К. У. Сучасне і майбутнє магнієвих сплавів в нашій цивілізації. *Літейне виробництво*. 2006. № 1. С. 4–7.
57. ДСТУ 8647:2016 Надійність техніки. Оцінювання та прогнозування надійності за результатами випробувань і/або експлуатації в умовах малої кількості відмов.
58. ДСТУ EN 615:2017 Протипожежний захист. Вогнегасні речовини. Вимоги до вогнегасних порошків (крім порошків для гасіння пожеж класу D) (EN 615:2009, IDT) .
59. ДСТУ 3972-2000 Техніка пожежна. Установки порошкового пожежогасіння. Загальні технічні вимоги. Методи випробувань. Зі змінами № 1, 2 (ІПС № 1-11-2002), (ІПС № 2-11-2012).
60. ДСТУ 4105 - 2002. Вироби піротехнічні побутові. Загальні вимоги безпеки. Затверджено наказом Держстандарту України від 12.06.2002 р. № 356.
61. ДСТУ 4316 - 2004. Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги щодо пожежної безпеки і методи випробувань. Затверджено наказом Держстандарту України від 05.07.2004 р. № 130.
62. ДСТУ 8829:2019. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація. Чинний від 2020.01.01. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 146 с.
63. ДСТУ 8828:2019. Пожежна безпека. Загальні положення. Чинний від 2020.01.01. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 132 с.
64. ДСТУ EN 15947-2:2021. Піротехнічні вироби. Феєрверки класів F1, F2 та F3.

65. Діброва О. С. Дисертація. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей: дис. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2020. 246 с.
66. Заїка П. І., Ващенко В. А. Прогнозування процесів взаємодії різних концентрованих джерел енергії з матеріалами. *Науковий вісник ЧПБ*. 1998. Вип. 1. С. 71–73.
67. Заїка П. І., Ващенко В. А. Дослідження меж горіння конденсованих систем метал + окиснювач при підвищених температурах нагріву. *Зб. наук. праць ХПБ «Проблеми пожежної безпеки»*. 1998. Вип. 4. С. 88–90.
68. Заїка П. І. Основи горіння. Під ред. д. т. н., проф. В. А. Ващенко. Черкаси: ЧПБ, 2000. 84 с.
69. Заїка П. І., Кириченко О. В., Ващенко В. А. Аналіз математичних моделей горіння металізованих конденсованих систем. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2003. № 2(8). С. 34–40.
70. Заїка П. І., Кириченко О. В., Цибулін В. В. Теоретичні основи горіння металізованих систем в умовах надзвукового обдуву потоком повітря і обертання. *«Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючої технології у виробництві неорганічних речовин»*: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції. Черкаси, 2004. С. 56.
71. Закон України «Про внесення змін до деяких законів України щодо використання та обігу піротехнічних виробів» від 11 квітня 2023 року. № 3039-IX.
72. Звіт про науково-дослідну роботу. Дослідження тенденцій і закономірностей динаміки основних показників статистики пожеж в Україні за територіальним принципом. Київ: УкрНДІЦЗ, 2018. 756 с.
73. Золотко А. Н., Ушакова Н. А., Демірова М. В. Гетерогене спалахування одиночної частки з паралельними хімічними реакціями на її поверхні. *Фізика аеродисперсних систем*. 2010. Вип. 47. С. 91–100.

74. Ільченко Е. П., Полетаєв Н. І., Флорко Т. А., Флорко А. В. Випромінювальні характеристики пилових полум'я частинок цирконія. *Фізика аеродисперсних систем*. 2005. Вип. 42. С. 66–73.
75. Калинчак В. В., Черненко А. С. Критичні умови гетерогеного спалахування нагрітої частинки магнію в холодному повітрі. *Фізика аеродисперсних систем*. 2006. Вип. 43. С. 82–89.
76. Калинчак В. В., Черненко А. С., Рачинський Б. Е. Особливості взаємовпливу високотемпературних процесів окислення та випаровування частинок летких металів. *Фізика аеродисперсних систем*. 2008. Вип. 45. С. 10–19.
77. Калинчак В. В., Черненко А. С., Захаров В. В., Рачинський Б. Є. Вплив стефановського руху на характеристики високотемпературного окислення та мимовільного затухання металевих частинок. *Фізика аеродисперсних систем*. 2009. Вип. 46. С. 101–110.
78. Калинчак В. В., Черненко А. С., Мойса А. А. Критичні та стійкі умови тепломасообміну хімічно активної частинки для реакції першого порядку. *Фізика аеродисперсних систем*. 2009. Вип. 46. С. 28–39.
79. Калинчак В. В., Черненко А. С. Високотемпературний теплообмін і стефановський рух на поверхні попередньо нагрітої металевої частинки в холодному повітрі. *Теплофізика високих температур*. 2009. Вип. 47. № 3. С. 438–445.
80. Калинчак В. В., Черненко А. С., Манюк С. А., Михалєв В. В. Займання, високотемпературне окислення та мимовільне згасання металевих частинок. *Фізика аеродисперсних систем*. 2011. Вип. 48. С. 69–81.
81. Кириченко О. В. Математичне моделювання процесу нагріву металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту. *Науковий вісник УкрНДІЦЗ*. 2013. № 1(27). С. 173–186.
82. Кириченко Є., Ковалишин В., Дядюшенко О., Томенко М. Результати досліджень впливу дисперсності порошків магнію на час згоряння їх частинок в процесі термічного розкладання оксидів металів. *Надзвичайні ситуації:*

безпека та захист. Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2021. С.103–105.

83. Кириченко Є., Берещук В., Кириченко О. Дослідження впливу зовнішніх термічних дій на пожежну безпеку піротехнічних виробів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції. Черкаси, 2021. С. 179–180.*

84. Кириченко Є., Ковалишин В. Вплив добавок парафіну, стеарину на температуру та склад продуктів згоряння алюмінієво-магнієвих сумішей. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції. Черкаси, 2021. С. 181–182.*

85. Кириченко Є. Дослідження процесів зовнішніх термоударних дій на піротехнічні металооксидні вироби в умовах пострілу та польоту. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація». 2021. Том 5. № 2, С. 37–51.*

86. Кириченко Є., Гвоздь В., Ващенко В., Кириченко О., Дядюшенко О., Мельник В. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на температуру займання та час згоряння частинок магнію та алюмінію в продуктах розкладання оксидів металів. *Цивільний захист та пожежна безпека. 2021. № 2(12). С. 111–121.*

87. Кириченко Є. П., Ковалишин, В. В., Гвоздь, В. М., Ващенко, В. А., Колінько, С. О., Цибулін, В. В. Дослідження механізму та розробка моделі розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей металеве пальне + оксид металу при зовнішніх термічних діях. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2021. № 4. С. 68–82.*

88. Кириченко Є. П., Ковалишин В. В. Запобігання вибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів на основі сумішей з металевих палих при

зовнішніх термічних впливах. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми пожежної безпеки 2022»*. Харків, 2022. С.22–24.

89. Кириченко Є. П., Кириченко О. В. Аналіз пожежної небезпеки об'єктів з наявністю піротехнічних виробів. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених. Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів, ад'юнктів (аспірантів)*. Черкаси, 2022. С. 34 –35.

90. Кириченко Є. П., Кириченко О. В. Дослідження впливу дисперсності компонентів піротехнічних сумішей на швидкість горіння. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених. Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів, ад'юнктів (аспірантів)*. Черкаси, 2022. С. 35–36.

91. Кириченко Є. П., Гвоздь В. М., Кириченко О. В., Ковбаса В. О., Ващенко В. А., Бутенко Т. І., Цибулін В. В. Підвищення стійкості процесу горіння піротехнічних сумішей шляхом введення добавок органічних речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2022. № 3/2022. С. 73–83.

92. Кириченко Є. П. Методика визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на піротехнічні металооксидні вироби в умовах експлуатації. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2022. № 2. С. 53–63.

93. Кириченко Є., Ковалишин В. Дослідження процесу нагрівання частин металевих корпусів піротехнічних виробів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.134–135.

94. Кириченко Є., Ковалишин В., Кириченко О., Дядюшенко О., Діброва О. Дослідження впливу теплового потоку на поверхню оболонки корпусів піротехнічних виробів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.136–137.

95. Кириченко Є., Ковалишин В. Математичні та експериментально-статистичні моделі формування бази даних піротехнічних металооксидних виробів. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2022. С. 172–174.
96. Кириченко Є. Дослідження процесів займання та розвитку горіння двокомпонентних піротехнічних сумішей з порошків магнію, алюмінію та оксидів металів при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках. *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація*. 2022. Том 6. № 1. С. 29–42.
97. Кириченко Є. П. Дисертація. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі сумішей з порошків металевих пальних та оксидів металів: дис. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 2024. 292 с.
98. Кириченко О. В., Цибулін В. В., Ващенко В. А. Теоретичі основи процесу горіння металізованих конденсованих систем в широкому діапазоні зміни кутових швидкостей обертання. *Вісник ЧДТУ*. 2004. № 1. С. 102–108.
99. Кириченко О. В., Цибулін В. В., Ващенко В. А. Швидкість горіння нітратних систем в динамічних умовах експлуатації. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючої технології у виробництві неорганічних речовин»*. Черкаси, 2004. С. 75.
100. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І. Пожежонебезпечні властивості піротехнічних нітратних систем. *Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючої технології у виробництві неорганічних речовин»*. Черкаси, 2004. С. 73.

101. Кириченко О. В., Цибулін В. В., Ващенко В. А. Стійкість процесу горіння металізованих конденсованих систем в полі відцентрових прискорень. *Вісник ЧДТУ*, 2005. № 4. С. 169–174.
102. Кириченко О. В., Цибулін В. В., Ващенко В. А. Методи термодинамічного прогнозування пожежонебезпечних властивостей металізованих конденсованих систем. *Вісник ЧДТУ*, 2006. № 1. С. 146–152.
103. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Яхно Б. О., Заїка П. І., Цибулін В. В., Ващенко В. А. Експериментально-статистичні моделі для розрахунку залежностей швидкості та концентраційних меж горіння піротехнічних нітратних систем від швидкості обдуву потоком повітря. *Вісник НТУУ «КПІ»*, 2008. № 52. С. 58–66.
104. Кириченко О. В., Заїка П. І., Цибулін В. В., Яценко І. В., Ващенко В. А. Вплив підвищених температур нагріву і зовнішніх тисків на режими горіння піротехнічних нітратних систем. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2008. № 3. С. 172–176.
105. Кириченко О. В., Цибулін В. В., Яценко І. В., Ващенко В. А. Моделювання пожежонебезпечних режимів горіння нітратних систем при застосуванні піротехнічних виробів. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2008. № 4. С. 35–41.
106. Кириченко О. В. Визначення ділянок на поверхні металевих корпусів піротехнічних виробів, що піддаються руйнуванню в умовах експлуатації. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2008. № 1. С. 149–154.
107. Кириченко О. В. Моделювання граничних, нестійких режимів горіння піротехнічних нітратних систем з врахуванням агломерації металевих горючого. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2008. № 1(17). С. 78–86.
108. Кириченко О. В. Вплив підвищених кутових швидкостей обертання на швидкість і концентраційні межі горіння піротехнічних нітратних систем. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2008. Вип. 19. С. 131–135.

109. Кириченко О. В. Підвищення ефективності піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах їх застосування. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2009. № 2. С. 89–94.
110. Кириченко О. В. Дослідження впливу надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання на залежності швидкості горіння ПНС від співвідношення компонентів та концентраційні межі горіння. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2009. № 3. С. 95–100.
111. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Цибулін В. В. Реакції, що протікають у конденсованій фазі та полум'ї при горінні піротехнічних нітратно-алюмінієвих систем. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2009. № 4. С. 75–80.
112. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Цибулін В. В. Аналіз реакцій, що протікають у конденсованій фазі та полум'ї при горінні піротехнічних нітратно-магнієвих систем. Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля. 2009. № 2. С. 60–66.
113. Кириченко О. В. Дослідження впливу температури нагріву та зовнішнього тиску на залежності швидкості горіння ПНС від співвідношення компонентів та концентраційні межі горіння. *Зб. «Праці Одеського національного політехнічного університету»*. 2010. Вип. 2(6). С. 191–196.
114. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Цибулін В. В. Вибухонебезпечні режими горіння потрійних піротехнічних нітратовмісних систем в умовах зустрічного обдуву потоком повітря та обертання. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2010. № 2. С. 152–158.
115. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Омельченко А. М., Тупицький В. М. Вплив органічних домішок на вибухонебезпечні режими горіння ПНМС в умовах підвищених температур нагріву і зовнішніх тисків. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2010. № 3. С. 118–125.
116. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Тупицький В. М. Термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згорання

нітратно-цирконієвих сумішей. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля*. 2010. № 6. С. 62–65.

117. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Цибулін В. В., Владінова Т. І., Тупицький В. М. Вплив підвищених зовнішніх тисків на температуру і склад продуктів згорання піротехнічних нітратно-алюмінієвих сумішей при різних співвідношеннях компонентів. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2010. № 2(22). С. 87–94.

118. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Заїка П. І., Цибулін В. В. Термодинамічні розрахунки температури та складу конденсату в продуктах згорання піротехнічних нітратно-титанових сумішей. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, 2010. № 4. С. 173–177.

119. Кириченко О. В. Термодинамічні методи прогнозування пожежонебезпечних властивостей піротехнічних нітратно-магнієвих сумішей. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля*. 2011. № 7. С. 59–67.

120. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Тупицький В. М. Залежність температури та складу продуктів згорання піротехнічних сумішей магнію з нітратовмісними окислювачами від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. *Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Техногенна безпека: теорія, практика, інновації»*. Львів, 2011. С. 99–101.

121. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Високотемпературне окислення алюмінію в продуктах розкладання окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей в умовах зовнішнього нагріву. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2011. № 1(24). С. 47–53.

122. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Термодинамічний аналіз та прогнозування пожежонебезпечних властивостей піротехнічних втратно-металічних сумішей. *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності в XXI столітті»*. Дніпропетровськ: ПГАСА, 2011. С. 200–205.

123. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Керування базою даних по термодинамічним характеристикам піротехнічних нітратно-металевих сумішей, що визначають їх пожежонебезпечні властивості в умовах зовнішніх впливів. *Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека – 2011»*. Харків: Національний університет цивільного захисту, 2011. С. 242–243.
124. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Ващенко В. А., Рудешко І. В. Вплив добавок органічних речовин на максимальну температуру згорання піротехнічних сумішей алюмінію з нітратовмісними окислювачами. *Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми технічних та природничих наук у забезпеченні діяльності служби цивільного захисту»*. Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. С. 54–56.
125. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Тупицький В. М., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Спалахування частинок металічних палих в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішніх термовпливах. *Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека: теорія і практика»*. Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. С. 30–33.
126. Кириченко О. В. Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по температурі спалахування частинок металевих палих в газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окислювачів. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля*. Черкаси. 2011. № 1. С. 119–124.
127. Кириченко О. В. Залежність вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання піротехнічних нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2011. № 1(23). С. 60–68.
128. Кириченко О. В. Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання піротехнічних сумішей алюмінію з нітратовмісними

окислювачами від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. *Вісник ЧДТУ*. 2011. № 1. С. 119–124.

129. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В. Спалахування частинок алюмінію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля*. 2011. № 9. С. 17–25.

130. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тищенко Є. О. Високотемпературне окислення магнію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішніх термовпливах. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2011. № 3. С. 115–120.

131. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Термічне розкладання добавок органічних речовин в піротехнічних сумішах в умовах зовнішніх термовпливів. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2011. № 4. С. 116–120.

132. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Термодинамічні методи прогнозування пожежонебезпечних властивостей високометалізованих піротехнічних нітратно-металічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів. *Проблеми пожежної безпеки*. Харків. 2011. № 30. С. 104–106.

133. Кириченко О. В. Термічне розкладання нітратовмісних окислювачів піротехнічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2012. № 1(25). С. 126–136.

134. Кириченко О. В. Високотемпературне окислення цирконію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішнього нагріві. *Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць АПБ ім. Героїв Чорнобиля*. 2012. № 10. С. 59–65.

135. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Спалахування частинок цирконію в продуктах термічного розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2012. № 1. С. 124–128.
136. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тищенко О. М. Методи розрахунку швидкості горіння частинок металевих палих в газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2012. № 2. С. 95–101.
137. Кириченко О. В. Створення бази даних по швидкостям та вибухонебезпечним режимам горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Вісник ЧДТУ*. 2012. № 3. С. 88–90.
138. Кириченко О. В. Вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість і межі горіння піротехнічних нітратно-цирконієвих сумішей. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2012. № 2(26). С. 104–110.
139. Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Ващенко В. А., Тупицький В. М. Горіння частинок металів в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішньому нагріві. *Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми технічних та природничих наук у забезпеченні діяльності служби цивільного захисту»*. Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2012. С. 17–19.
140. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по швидкості та вибухонебезпечним режимам горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термовпливів. *Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної конференції «Актуальні проблеми управління у сфері цивільного захисту»*. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2012. С. 122–126.

141. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Керована база даних по часам згорання частинок металевих пальних в продуктах розкладання піротехнічних сумішей. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2012. № 4. С. 78–83.
142. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Пожежонебезпечні термовпливи на поверхню металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту. *Проблеми пожежної безпеки*. Харків. 2012. № 32. С. 98–112.
143. Кириченко О. В., Налева Г. В. Вплив температури нагріву на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Зб. «Праці Одеського національного політехнічного університету»*. 2012. Вип. 2(39). С. 143–147.
144. Кириченко О. В., Пашковський П. С., Ващенко В. А., Лега Ю. Г. Основи пожежної безпеки піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах зовнішніх термовпливів. *Монографія*. Київ: Наукова думка, 2012. 318 с.
145. Кириченко О. В., Козяр Н. М., Ващенко В. А., Куценко М. А., Школяр Є В., Дядюшенко О. О., Діброва О. С., Томенко М. Г., Маладика Л. В. Термодинамічні основи пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій. *Монографія*. Черкаси. 2023. 436 с.
146. Колієнко В. А., Шеліманова О. В. Особливості спалювання горючих газів із змінними характеристиками процесу горіння. Київ, 2015. С. 69-75.
147. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Тупицький В. М. Керована база даних по часам згорання частинок металевих пальних в продуктах термічного розкладання піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Матеріали 14 Всеукраїнської науково-практичної конференції рятувальників*. Київ: Інститут державного управління у сфері цивільного захисту МНС України, 2012. С. 213–216.
148. Кириченко О. В. Математичне моделювання процесу нагріву металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту. *Науковий вісник УкрНДІЦЗ*. 2013. № 1(27). С. 173–186.

149. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Швидкість та межі горіння піротехнічних нітратно-магнієвих сумішей в умовах зовнішніх термовпливів. *Проблеми пожежної безпеки*. Харків. 2013. № 34. С. 73–95.
150. Кириченко О. В., Барановський О. С., Кириченко Є. П. Аналіз пожежовибухонебезпеки піротехнічних виробів у процесі їх зберігання, транспортування та застосування. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Пожежна безпека: теорія і практика»*. 2015. № 20, С. 42–46.
151. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Тищенко Є. О., Цибулін В. В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2018. № 2. С. 5–11.
152. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Барановський О. С., Цибулін В. В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках. *Наука та виробництво: міжвузівський тематичний збірник наукових праць*. 2018. Вип. 19. С. 323–332.
153. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А., Колінько С. О. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієво-магнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив. *Науковий вісник “Цивільний захист та пожежна безпека”*. 2019. № 2 (8). С. 81–85.
154. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2019. № 3. С. 56–67.
155. Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Діброва О. С., Мельник В. П., Ващенко В. А., Бутенко Т. І. Дослідження спалахування та горіння частинок металевих пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних

речовин при зовнішніх термічних впливах. *Проблеми пожежної безпеки*. 2020. № 47. С. 50–59.

156. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А., Колінько С. О., Бутенко Т. І., Цибулін В. В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2020. № 2. С. 123–133.

157. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей. *Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій»*. Черкаси, 2020. С. 260–262.

158. Кириченко О., Козяр Н. Ідентифікування небезпек (властивості речовин та матеріалів, горіння, займистість, процес вибуху). *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2022. С. 27 – 29.

159. Кириченко О. В., Козяр Н. М., Школяр Є. В. Встановлення критичних параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів, що складаються з піротехнічних нітратно-металевих сумішей, у контексті їх практичного використання. *Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions: Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference*. Dnipro, 2023. Р. 181-184.

160. Ковалишин В. В., Марич В. М., Лозинський Р. Я. Проблеми гасіння магнію та його сплавів. *Пожежна безпека*. 2016. № 28. С. 58–63.

161. Ковалишин В. В., Марич В. М., Кирилів Я. Б. Дослідження хімічних речовин як складників вогнегасних порошків для гасіння легких металів. *Пожежна безпека*, 2016. № 29. С. 46–56.

162. Ковалишин В. В., Марич В. М. Проблеми гасіння магнію та його сплавів. *Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2016.

163. Ковалишин В. В., Марич В. М., Войтович Т. М., Гусар Б. М. Використання екологічно прийнятних вогнегасних речовин. *Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2018. С. 42–43.
164. Ковалишин В. В., Марич В. М. Дослідження насадок-заспокоювачів Для гасіння пожеж класу О. *Безпека життя і діяльність людини – освіта, наука, практика: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Рівне, 2019. С. 115–116.
165. Ковбаса В., Кириченко Є., Школяр Є., Хижняк А. Аналіз швидкостей горіння піротехнічних сумішей з урахуванням компонентів, таких, як металеві пальні, фторопласта та органічні добавки, за допомогою розробки експериментальних статистичних моделей і створення бази даних. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 120–122.
166. Козяр Н. М. Підвищення ефективності об'ємного пожежогасіння. *Пожежна безпека*. 2014. № 25. С. 47-52.
167. Козяр Н. М. Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А. *Пожежна безпека*. 2014. № 24. С. 79-84.
168. Козяр Н. М. Особливості вибухів та вибухопригнічення пилоповітряних сумішей. *Пожежна безпека*. 2016. № 29. - С. 57-65.
169. Козяр Н. М., Гончар С. В., Кириченко О. В., Єрошевич М. В. Підвищення надійності та пожежної безпеки культових споруд. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2020. С. 53–54.
170. Козяр Н. М., Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В. Недопущення загибелі на водних об'єктах як один з основних напрямків діяльності блоку профілактики (за матеріалами У ДСНС у Черкаській області). *Надзвичайні ситуації: безпека*

та захист: Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2020. С. 55 – 56.

171. Козяр Н., Кириченко О., Ващенко В., Кириченко Є., Ковбаса В., Колінько С., Томенко М. Запобігання пожежовибухонебезпечним займанням піротехнічних металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2022. Том 6 № 2 (2022), С. 15–26.

172. Козяр Н., Ковбаса В., Кириченко Є., Дядюшенко О., Георгієвський Д. Критичні значення параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах транспортування. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 126 – 127.

173. Козяр Н.М. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 2/2023, С. 89–99.

174. Козяр Н. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів надзвукового потоку повітря на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах їх застосування. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 1 (2023), С. 33-44.

175. Козяр Н. Запобігання передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних сумішей в умовах пострілу та польоту. *Збірник*

наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація». Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 2 (2023), С. 133-151.

176. Козяр Н. М., Кириченко О. В., Ковбаса В. О., Кириченко Є. П., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В. Закономірності впливу чинників на швидкість розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих палив. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 1/2023, С. 72–81.

177. Кузик А.Д., Меньшикова О.В., Чмир О.Ю. Теорія ймовірностей та математична статистика. *Навчальний посібник*. Львів: СПОЛОМ, 2012. – 192 с.

178. Козяр Н. М., Кириченко О. В., Романюк І. П., Ващенко В. А., Дядюшенко О. О., Балло Я. В. Закономірності процесу горіння частинок металевих палив у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-цирконієвих сумішей. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУ та НДЦЗ. 2024. № 1(17) 2024, С. 39–46.

179. Kozyar N., Kyrychenko O., Romaniuk, Vashcenko V., Shkoliar Ie., Ballo Y. Mathematical modeling of the combustion process of particles of two-component metal alloys in the decomposition products of pyrotechnic mixtures. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 1(54)/2024 С. 50-62.

180. Козяр Н. Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежності швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації:*

попередження та ліквідація». Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 1 (2024), С. 23-34.

181. Козяр Н. М., Кириченко О.В., Ковбаса В.О., Дядюшенко О.О., Ващенко В.А., Колінько С.О. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУтаНДЦЗ. 2023. № 2(16) 2023, С. 42–56.

182. Козяр Н. М., Кириченко О. В., Ващенко В. А., Школяр Є. В., Куценко М.А., Томенко М. Г., Гончар С. В., Колінько С. О. Закономірності процесу горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 2(55)/2024 С. 92-105.

183. Козяр Н., Кириченко О., Ножко І., Гончар С. Науково-обґрунтовані методи з визначення критичних значень та попередження передчасних займань піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій при надзвичайних ситуаціях. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2024. С. 36 – 38.

184. Козяр Н., Кириченко О., Школяр Є. Експериментально-статистичні моделі для створення бази даних щодо впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежність швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2024. С. 165 – 166.

185. Козяр Н., Кириченко О., Ковбаса В., Ващенко В., Куценко М., Школяр Є., Ножко І. Визначення процесів займання частинок металевих пальних у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-

металізованих сумішей. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 2 (2024), С. 44-56.

186. Кіреєв О.О. Вогнезахисті властивості силікатних гелеутворюючих систем. *Науковий вісник будівництва*. 2006. Вип. 37. С. 188–192.

187. Лавренюк О.І. Вплив дисперсних наповнювачів на горючість та фізико механічні властивості епоксидних композицій. *Пожежна безпека: теорія і практика*. 2013. №13. С. 66–70.

188. Мотрічук Р. Б. Дисертація. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів: дис. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 2020. 258 с.

189. Мотрічук Р. Б., Кириченко Є. П., Обрусна С. Ю. Аналіз правових норм державного нагляду (контролю). *Організаційно-управлінське та економіко-правове забезпечення діяльності Єдиної державної системи цивільного захисту (ЄДСЦЗ). Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції*. Черкаси, 2018. С. 47–48.

190. Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В., Ващенко В. А., Колінько С. О., Бутенко Т. І., Кириченко Є. П., Цибулін В. В. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на температуру та склад продуктів згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2020. № 4. С. 131–142.

191. Мотрічук Р. Б., Кириченко Є. П., Кириченко О. В. Результати досліджень температури на поверхнях зарядів піротехнічних спалахувачів різної геометричної форми (плоский та циліндричний шари), які піддаються зовнішнім термічним впливам. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист*.

Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2020. С. 69–70.

192. Мотрічук Р. Б., Кириченко Є. П. Техногенна безпека Черкаської області. Аналіз. Дії. Результати. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю.* Черкаси, 2020. С. 67–68.

193. Наказ МВС У країни від 30.12.2014. № 1417. Правила пожежної безпеки в Україні.

194. Наказ МВС України від 06.06.2017. № 470. Правила пожежної безпеки на ринках України.

195. НПАОП 27.4-1.45-17 Правила охорони праці під час одержання та переробки порошків магнію та його сплавів. Наказ від 11.04.2017 № 603 Про затвердження Правил охорони праці під час одержання та переробки порошків магнію та його сплавів.

196. Невструєва А. В., Суровицька О. В., Ямків М. Я., Козяр Н. М. Застосування протидимових завіс в системі протипожежного захисту об'єктів. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів і студентів.* Черкаси, 2020. С. 32 – 33.

197. Особливості горіння та гасіння металів і гідридів металів
URL:<http://autocarta.ru/other/gorenie-i-tushenie-metallov-i-gibridov-metallov.html>.

198. Перепечаєв І. А., Козяр Н. М., Томенко М. Г. Аналіз пожежної небезпеки модульних автозаправних пунктів та станцій. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів та ад'юнктів (аспірантів),* Черкаси. 2022. С. 56 – 57.

199. Поліщук Д. І., Вовчук Я. І., Копейко К. М., Федоріна Л. П., Яковлева Т. А. Визначення часу затримки спалахування частинок, що рухаються в вертикальному потоці. *Фізика аеродисперсних систем.* 1974. № 10. С. 61–64.

200. Пономаренко Є., Козяр Н., Гончар С., Діденко Т. Визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*, Черкаси. 2022. С. 181 – 182.
201. Про затвердження Статуту дій у надзвичайних ситуаціях органів управління та підрозділів Оперативно-рятувальної служби цивільного захисту та Статуту дій органів управління та підрозділів Оперативно-рятувальної служби цивільного захисту під час гасіння пожеж: Наказ МВС № 340 від 26.04.2018.
202. Прямухін В. Є., Колінько С. О. Курс фізики. Механіка. Молекулярна фізика. *Навчальний посібник*. Черкаси: ТОВ «Маклаут», 2008. 148 с.
203. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей [Текст] : автореф. дис... к-та техн. наук: 21.06.02 / Діброва Олексій Сергійович; Національний університет цивільного захисту України. - Х., 2020. - 24 с.
204. Сон К. Е., Канг М. Ч., Ким К. Х. Дослідження та розробки застосування магнієвих сплавів в Південній Кореї. *Ливарне виробництво*. 2006. № 1. С. 8–10.
205. Трошкін С., Сур'янінов М., Трошкіна Д. Проведення повного факторного обчислювального експерименту щодо визначення температурного режиму при пожежі у вертикальному кабельному тунелі атомної електричної станції. *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація*, 2023. 7(2), С. 241- 255.
206. Технічний регламент піротехнічних виробів, затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 05.01.2021. № 8.
207. Фатєєв В. М., Таборов Л. І., Ємець О. Ю. Піротехніка. Нормативні акти України щодо діяльності в сфері піротехнічних виробів. Довідник. Київ: Аграр Медіа Груп, 2012.
208. Фатєєв В. М., Приходько Ю. П., Таборов Л. І. Піротехніка. Київ, 2017. 456 с.

209. Хижняк Б. Б. Про стан та заходи щодо посилення пожежної безпеки в Україні. *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека»*. Київ, 1997.
210. Шаршанов А. Я. Термодинаміка і теплопередача у пожежній справі. Практикум. Лабораторні роботи. Харків, 2007. 250 с.
211. Akkerman V., Penner, P. Detonation performance of ammonium nitrate explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020. 45(4). P. 546–556.
212. Arbeitskreis V. Evaluierung neuer Löschverfahren bei Metallbränden: Ständige Konferenz der Innenminister und Senatoren der Länder. Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung. *Heyrothsberge*, 2017.
213. Arkhipov V. A., Zimin D. A., Bondarchuk S. S. Inverse methods in combustion diagnostics. *Proc. 27-th Inverse Symposium on Combustion*. Boulder, Colorado, USA, 1998.
214. Arkhipov V., Korotkikh A., Kuznetsov V. Ignition of energetic materials containing nanopowder of metals. *Self-propagating High-temperature Synthesis. Book of Proceedings of the IX International Symposium*. Dijon, France, 2007. P. 43–44.
215. Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Korotkikh A. G. Nonstationary burning rate of solid propellants. *Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere*. Moscow: *TORUS PRESS*, 2009. P. 257–263.
216. Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Korotkikh A. G. Comparative analysis of methods for measuring the transient burning rate. I. Research methods. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2010. Vol. 46. № 5. P. 564–569.
217. Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Korotkikh A. G. Comparative analysis of methods for measuring the transient burning rate. II. Research results. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2010. Vol. 46. № 5. P. 570–577.
218. Asproni B., Brucato V., Rossi G., Santoro A. Experimental Study on the Combustion Performance of a Pyrotechnic Composition Based on Mg/PTFE. *Journal of Energetic Materials*. 2016. 34(2). P. 120–134.

219. Baek D., Kim B., and Yoh J. J. Modeling the effects of aluminum and ammonium perchlorate addition on the detonation of the high explosive C₄H₈O₈N₈ (HMX) and C₃H₆O₆N₆ (RDX). *Journal of Applied Physics*. 2018. 124:215905-1-215905-7.
220. Bai J., Yang L. Study on Ignition Characteristics of Pyrotechnics with Different Binders. *Journal of Energetic Materials*. 2019. 37(6). P. 714–728.
221. Balanyuk V. M., Kozyar N. M., Garasymuyk O. I. Study of fire-extinguishing efficiency of environmentally friendly binary aerosol-nitrogen mixtures. *Eastern-european journal of enterprise technologies. Technical science*. 2016. № 3/10 (71). P. 4-12.
222. Ballo Y., Yakovchuk R., Nizhnyk V., Borysova A. Determining the effect of fire from external air conditioning units on buildings' facades Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2022. Vol. 3, 10 (117). P. 72–79.
223. Balanyuk V. M., Kovalyshyn V. V., Kozyar N. M. Effect of ecologically safe gas-aerosol mixtures on the velocity of explosive combustion of n-heptane. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technical science*. 2017. № 4/10 (88). P. 12-18.
224. Barzykin V. V. and Merzhanov A. G. Unstable combustion in heteroreaction product – a review. *Intern. J. of SHS*. 1997. Vol. 6. № 4. P. 377–398.
225. Belyaev V., Tarabrin A., Kukushkina Y. Study of the Thermal Decomposition of Composite Propellant Based on Ammonium Dinitramide. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2018. 54(1). P. 84–90.
226. Berezhnaya M., Belousov A., Gagarin S. Comparative Study of the Effect of Metal Fuels on the Burning Rate of AP/HTPB Composite Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020. 45(6). P. 923–930.
227. Berezhnaya M., Gagarin S., Tarabrin A. Influence of Metal Fuels on Burning Rate of Composite Propellants with Different Binders. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2019. 55(1). 70–77.
228. Brewster M. Q., Mullen J. C. Flame structure in aluminized wide-distribution AP composite propellants. *Combustion and Flame*. 2010. Vol. 157. P. 2340–2347.

229. BS 7114: Part 2. Fireworks. Specification for construction and performance. *Fireworks for outdoor use*, 1988.
230. Buhlemann F. Magnesium-Brand richtet bei Sonneberg Millionenschaden all-ringer Allgemeine. 2010.08.07.
231. CANNLC-S508-M90. Standard for the Raring and Fire Testing of Fire extinguishing and Class D Extinguishing Media. *Underwriters' Laboratories of Canada*. 1996.
232. Cedric Martin, Marc Comet, Fabien Schnell, Jean-Edouard Berthe, Denis Spitzer. Aluminum nanopowder: A substance to be handled with care. *Journal of Hazardous Materials*. 2018. 342: 347–352.
233. Chekhovskikh A., Kondrikov B., Chernyshev A. The Effect of Microencapsulated Liquid Additives on the Burning Rate and Combustion Mechanism of Composite Propellants. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2018. 54(6). P. 722–729.
234. Chen J., Zhang Z., Gao Y., Li J. Burning Behavior of Composite Propellants with Different Particle Sizes of Ammonium Perchlorate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 130(1). P. 635–642.
235. Colton R., Grubb D. Environmental Risks and Regulations for Explosives. *Environmental Science & Technology*. 2018. 52(6). P. 3142–3154.
236. Cooper P. W. & Agrawal J. P. Explosives Engineering. Wiley, 2019.
237. Cramer R. A., Vitale S. Improvised Explosive Devices: The Paradigmatic Weapon of New Wars. *Springer*, 2019.
238. Czerwona Księga Pożarów: wybrane problemy pożarów oraz ich skutków: 2 t. Ed. by P. Guzewski, D. Wróblewski, D. Matozięc Krakow: CNBOP-PIB Józefów, 2014. T. 1. 624 s.
239. Demchuk V. A. Basics of Detonation Physics and Chemistry. *CRC Press.*, 2017.
240. Dibrova O. S., Kyrychenko O. V. Fire hazard pyrotechnic products. *Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною*

- участю «Надзвичайні ситуації: безпека та захист». Черкаси, 2019. С. 225–226.
241. Dibrova O., Kyrychenko O., Motrychuk R., Tomenko M., Melnyk V. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions. *TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES*. 2020. № 1/1(51). P. 44–49.
242. Du J., Guan H., Song D., and Liu H. Influence of chlorinated paraffin/titanium additive on burning and radiance performances of magnesium/teflon/viton (MTV) foil-type composition. *Infrared Physics & Technology*. 2017. 80:21-26. doi: 10.1016/j.infrared.2016.10.001.
243. EN ISO 14451-10:2013. Pyrotechnic articles. Pyrotechnic articles for vehicle.
244. EN 15947-2:2022. Pyrotechnic articles. Fireworks, Categories FI, F2 and F3. Part 2: Categories and types of firework.
245. EN 15947-3:2022. Pyrotechnic articles. Fireworks, Categories FI, F2 and F3. Part 3: Minimum labelling requirements.
246. Engel R., Qu H., Pang S. Environmental Fate and Transport of Energetic Materials: A Review. *Environmental Science & Technology*. 2018. 52(11). P. 5934–5948.
247. Evaluation of a New Liquid Fire-Extinguishing Agent for Combustible Metal Fires: federal aviation administration Report DOT/FAA/AR/TN06-26. Virginia: *National Technical Information Service (NTIS)*, 2006. 12 p.
248. Fang Y., Wang S., Zhang Y. Combustion Behavior of Composite Propellants Containing Al/CuO and Ammonium Perchlorate. *Combustion Science and Technology*. 2019. 191(9) P. 1742–1757.
249. Filzen M. Feuerwehr löscht Magnesium-Brand im Essener Hafen mit Sand. Feuerwehr Essen. *Pressemitteilung*. 2015.
250. Filzen M. Feuer in Essener Hafenmühle, brennt gelagertes Aluminiumgranulat. Feuerwehr Essen. *Pressemitteilung*, 2016.

251. Glotov O. G. & Surodin G. S. 2019. Combustion of Aluminum and Boron Agglomerates Free Falling in Air. *Experimental Approach, Combustion, Explosion, and Shock Waves*. Vol. 55. P. 335–344.
252. Gokalp I., Smooke M. Modeling of the Combustion of Energetic Materials: Recent Advances and Challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. 80. 100859.
253. Gromov A. A., Pautova Yu. I., Korotkikh A. G. et al. Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air. *Powder Technology*. 2011. Vol. 214. P. 229–236.
254. Guo Z., Ju J., Guan H., Shi C., and Li Z. Study of combustion characteristics of magnesium/sodium nitrate pyrotechnics under sub-atmospheric pressure. *Combustion Science and Technology*. 2022. P. 1–15.
255. Guo Z., Ju J., Guan H., Shi C., and Li Z. Study of combustion characteristics of magnesium/strontium nitrate and magnesium/sodium nitrate pyrotechnics under low pressure environment. *Combustion Science and Technology*. 2023. P. 1–17.
256. Hermance C. E. Solid-propellant ignition theories and experiments // *Fundamentals of Solid- Propellant Combustion*. Program Astronautics and Aeronautics. 1994. Vol. 90. P. 239–304.
257. ISO 7165:2017. Firefighting. Portable fire extinguishers. Performance and construction.
258. Ivanov G. V., Tepper F. Activated aluminum as a stored energy source for propellants. *Challenges in Propellants and Combustion 100 Years after Nobel*. 1997. P. 636–645.
259. Ivanov M., Isakov A., Kashkarov V. Investigation of Thermal Decomposition Kinetics of Guanidine Nitrate by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. 136(5). P. 2081–2087.
260. Jayaraman K., Anand K. V., Chakravarthy S. R., Sarathi R. Effect of nano-aluminium in plateauburning and catalyzed composite solid propellant combustion. *Combustion and Flame*. 2009. Vol. 156. P. 1662–1673.

261. Jia X., Qi X., Zhang X. Ignition Behavior and Flame Structure of Multi-Layered Pyrotechnic Systems Containing Nitrocellulose. *Combustion Science and Technology*. 2021. 193(7). P. 1354–1373.
262. Koleske D. D. Pyrotechnic Chemistry. *CRC Press*, 2018.
263. Kondrikov B., Zakharov A., Zarko V. Study of Combustion Mechanism and Flame Structure of Composite Propellants with Copper Oxide Additives. *Journal of Energetic Materials*. 2018. 36(2). P. 123–134.
264. Korzhavin A. A., Dunev V. A. and others. On one regime of low-velocity detonation in porous media. Gaseous and Heterogeneous Detonation. Science to Application. Moscow: *ENAS Publishers*, 1999. P. 255–268.
265. Kovalyshyn V. V. Marych V. M., Novitskyi Y. M., Gusar B. M., Chemetskiy V. V., Mirus O. L. Improvement of a discharge nozzle damping attachment to suppress fires of class D. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5. № 5(95). P. 68–76.
266. Kozyar N., Kyrychenko O., Kovbasa V., Vaschenko V., Kolinko S., Butenko T., Tsybulin V. Combustion model for burning multicomponent pyrotechnic nitrate-metallized mixtures. *Bulletin of Cherkasy State Technological University*. 2023, 3/2023, P. 69–84.
267. Koziar N., Kyrychenko O., Kovbasa V., Diadiushenko O. Regulations of the Influence of External Thermal Influences on Speed and Explosive Safe Combustion Modes of Pyrotechnic NitrateMetallized Mixtures with Metal Fluoride. *Key Engineering Materials. Fire Safety and Applied Materials*. 2023. Vol. 952. P.155-165.
268. Koziar N., Kyrychenko O., Khyzhniak A., Diadiushenko O. Thermodynamic Calculations of the Main Characteristics of the Combustion Process of Pyrotechnic Nitrate-Metallized Mixtures with Additives of Organic and Inorganic Substances under External Thermal Influences. *Scientific journal «Defect and Diffusion Forum»*. 2024. Vol. 437. P. 49-59.

269. Kumar P., Varshney M., and Manash A. Combustion performance studies of aluminum and boron based composite solid propellants in sub-atmospheric pressure regimes. *Propuls. Power*. 2019. 8(4):329-38. doi: 10.1016/j.jpvr.2019.09.001.
270. Kuo K. K. Principles of Combustion. Wiley, 2019.
271. Kuznetsov M., Shchukin D., Knyazeva A. Study of the Influence of a Copper Oxide Additive on the Combustion of a Composite Solid Propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2019. 44(1). P. 33–38.
272. Kochubei V., Kozyar N., Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Metal-Coordinated Epoxy-Amine Composition with Reduced Fire Risk: Elaboration, Thermal and Ignition Resistance. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2024. 68(3). P. 446–453.
273. Kyrychenko I., Diadiushenko O., Kyrychenko O., Dibrova O. Investigation of the Regularities of the Influence of Technological Factors and External Conditions on the Temperature and Content of Condensed Products Oxide-Containing Mixtures. Solid State Phenomena. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd. 2022. Vol. 334. P. 115–123.
274. Leontyev V., Sergeev A., Yushkov G. Influence of Energetic Additives on Combustion and Burning Rate of Composite Propellants with Ammonium Perchlorate. *Combustion Science and Technology*. 2021. 193(4). P. 630–645.
275. Li L., Chen X., Musa O., Zhou C., and Zhu M. 2018. The effect of pressure and oxygen concentration on the ignition and combustion of aluminum- magnesium fuel-rich propellant. *Aerosp. Sci. Technol*. 2017. P. 394–401.
276. Liu J., Zhao F., Li S. Study on the Aging Characteristics of Black Powder Using Microstructural and Spectral Analysis Methods. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. 322(Part B), 531–538.
277. Liu Y., Wang Z. Influence of Particle Size on the Burning Rate of Composite Propellants. *Combustion Science and Technology*. 2017. 189(6). P. 992–1007.
278. Lomba R., Bernard S., Gillard P., Mounaim-Rousselle C., Halter F., Chauveau C., Tahtouh T. & Guezet O. Comparison of Combustion Characteristics of

- Magnesium and Aluminum Powders. *Combustion Science and Technology*. 2016. № 188. P. 1857–1877.
279. Luo Y., Zhao F., Wang S. Thermal Decomposition and Combustion Characteristics of Ammonium Nitrate-Based Composite Propellants. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. 330. P. 17–25.
280. Luthi R., Meyer E., Howald L., Halfke H., Anselmetti D., Drilier M., Ruetschi M., Bonner T., Overney R., Fromurer J., Guntherodt H. Progress in noncontact dynamic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.* 1994. № 3(12). P. 1673–1676.
281. Ma Y., Wang S., Zhang J. Combustion and Detonation Performance of Composite Modified Double-Base Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018. 43(8), P. 872–880.
282. Mader C L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. *CRC Press*, 2019.
283. Magnesium-Brand richtet bei Sonneberg Millionenschaden an = Магнієвий вогонь спричиняє мільйони збитків у Зоннеберзі. <https://www.thueringer-allgemeine.de/web/zgt/leben/blaulicht/detail/-/specific/Magnesium-Brand-richtet-bei-Sonneberg-Millionenschaden-an-1529078490>.
284. Makoto Kohga, Kayoko Okamoto Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of ammonium nitrate (polytetrahydrofuran) glycerin composite propellant. *Combustion and Flame*. 2011. Vol. 158. P. 573–582.
285. Martin C., Comet M., Schnell F., Berthe J.-E., Spitzer D. Aluminum nanopowder: A substance to be handled with care. *Journal of Hazardous Materials*. 2018. P. 347–352.
286. Mench M. M., Kuo K. K., Yeb C., L., Lu Y. C. Comparison of thermal behavior of regular and ultra- fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process. *Combustion Science and Technology*. 1998. Vol. 135. P. 269–292.
287. Menon S., Venkataraman C. Environmental impacts of fireworks. *Atmospheric Environment*. 2016. 142. P. 176–187.

288. Meyer E. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 1992. № 41(1). P. 3–49.
289. Meyer R. R. Introduction to Explosives. *Wiley*, 2018.
290. Mocella C., & Conkling J. A. Chemistry of Pyrotechnics. Basic Principles and Theory, Third Edition. CRC Press, 2018. 316 p. <https://doi.org/10.1201/9780429262135>.
291. Mocella C., and Conkling J. A. Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory. *CRC Press*, 2019.
292. Monk I., Schoenitz M., Jacob R. J., Dreizin E. L. & Zachanah M. R. Combustion Characteristics of Stoichiometric Al-CuO Nanocomposite Thermites Prepared by Different Methods. *Combustion Science and Technology*. 2017. № 189. P. 555–574.
293. Mukasyan A., Rogachev A. and Varma A. Mechanism of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials. *Chem. Sci*. 1999. Vol. 54. P. 3357–3367.
294. Nagaoka T., Shirota K., Shirai S. and others. *Proc. 9th Symp. Space Technol. And Sei.* Tokyo, 1971. P. 107–122.
295. NFPA 484. Standard for Combustible Metals. *National Fire Protection Association*, 2006. 158 p.
296. NFPA 1123. Code for Fireworks Display.
297. NFPA 1124. Code for the Manufacture, Transportation, Storage, and Retail Sales of Fireworks and Pyrotechnic Articles.
298. NFPA 1126. Standard for the Use of Pyrotechnics before a Proximate Audience.
299. NFPA 1127. Code for High Power Rocketry.
300. Niu M., Wang Q. Experimental Investigation on the Combustion Characteristics of Composite Modified Double-Base Propellant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. 137(1). P. 329–336.
301. Nolan D. (Eds.). Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities. 4th edition. *Elsevier*, 2018.

302. Orlov A., Lempert A., Isaev I. Burning Rate and Combustion Mechanism of Composite Propellants Containing Energetic Plasticizers. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2017. 53(5). P. 545–551.
303. Pivovarov A., Popov M., Medvedev D. Study of Thermal Decomposition of Azide-Based Initiating Systems. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2017. 42(4). P. 446–451.
304. Pouretedal H. R., and Ravanbod M. Kinetic study of ignition of Mg/NaNO₃ pyrotechnic using non-isothermal TG/DSC technique. *J. Therm. Analyt. Calorim.* 2015. P. 119.
305. Pouretedal H. R., and Mousavi S. L. Study of the ratio of fuel to oxidant on the kinetic of ignition reaction of Mg/Ba(NO₃)₂ and Mg/Sr(NO₃)₂ pyrotechnics by non-isothermal TG/DSC technique. *J. Therm. Analyt. Calorim.* 2018. P. 132.
306. Price E. W. Combustion of metallized propellants. *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion. Program Astronautics and Aeronautics*. 1994. Vol. 90. P. 479–513.
307. Proust S., Pilve, M. Sensitivity of Energetic Materials to Impact and Friction. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. 296. P. 125–138.
308. Ramohalli K.-N. R. *Progress in Astronautics and Aeronautics*. 1984. Vol. 90.
309. Rapagnani N. L., Rapagnani N. L., Lankford D. W. *Flames, Lasers, and Reactive Systems Progress in Astronautics and Aeronautics*. N. Y., 1983. Vol. 88.
310. Romanov V., Pavlova A., Izotov A. The Study of Burning Rate of a High-Energy Composite Propellant Based on Ammonium Nitrate and Polytetrafluoroethylene. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2018. 54(4). P. 452–458.
311. Rourke, D. J. Magnesium – current status and future prospects. *Conference in conjunction with METE 2000. Magnesium New Business Opportunities*. Brescia: *Proc. Intern.*, 2000. P. 14–23.
312. Schlüsslmayr Ch. Druckgießerei in Flammen – Feuerwehr kämpft vier Tage gegen Magnesiumbrand. *Blaulicht*. 2016. № 3. S. 4–8.

313. Schmalfuß H. Magnesium erschwert Löscharbeiten an Pkw. *Feuerwehr-Magazin*. 2016. № 5. S. 8.
314. Sergeev A., Yushkov G., Volkov N. Influence of Composite Fuel Content on Burning Rate of Composite Propellants. *Combustion Science and Technology*. 2020. 192(9). P. 1683–1694.
315. Seto T., Milke J. (Eds.). Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles: For Oil, Gas, Chemical and Related Facilities. *Springer*, 2017.
316. Shchukin D., Utkin A., Kuznetsov M. Combustion of Composite Solid Propellant with Metal Fuels. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2019. 44(5). P. 613–619.
317. Sherif Elbasuney. Steric stabilization of colloidal aluminum particles for advanced metalized-liquid rocket propulsion systems. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2019. Vol. 55. P. 353–360.
318. Shevchenko A. A., Dolgoborodov A. Y., Kirilenko V. G., and Brazhnikov M. A. Detonation velocity of mechanical activated mixtures of ammonium perchlorate and aluminum. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2017. 53(4). P. 461–470.
319. Simmonds J., Richardson R. Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory. *CRC Press.*, 2018.
320. Singh G., Gokalp I., Kailasanath K. Recent Advances in Modeling of Energetic Materials for Combustion and Detonation. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. 80. 100862.
321. SIST EN 15947-2:2022 – Pyrotechnic articles – Fireworks, Categories FI, F2 and F3. – Part 2: Categories and types of firework.
322. Sivapirakasam S. P., Harisivasri Phanindra K., Rohin J. & Aravind S. L. Impact Sensitivity of Pyrotechnics: A Model Based on Activation Energy. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2020. Vol. 56. P. 592–600.
323. Spatz J. P., Sheiko S., Moller M., Winkler R., G., Reineker P., Marti O. Force affecting the substrate in resonant tapping force microscopy. *Nanotechnology*. 1995. № 6. P. 40–44.

324. Syromyatnikov Y., Zaikov G., Zhiltsov N. Thermal Decomposition Kinetics and Flame Structure of Composite Modified Double-Base Propellants. *Journal of Energetic Materials*. 2020. 38(2). P. 135–146.
325. Tepper F., and Kaledin L. Combustion characteristics of kerosene containing Alex nano- aluminum. *Unsteady Combustion and Interior Ballistics: Lectures of the 3rd International Workshop*. Saint Petersburg, 2000. P. 320–325.
326. Tkachev A., Utkin A., Verevkin Y. Thermal Decomposition Kinetics of Energetic Composite Solid Propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 130(3). P. 1693–1699.
327. Torok S., Cselko R. Development and Characterization of Green Pyrotechnic Formulations Based on Environmentally Friendly Fuels and Metal Oxides. *Journal of Energetic Materials*. 2021. 39(2). P. 211–229.
328. Trung T. N. and Thi Cam N. N. Effects of Mg Al alloy powder on the combustion and infrared emission characteristics of the Mg Al PTFE composition. *Defense science journal*. 2020. P. 90-95.
329. Tsapko Y., Guzii S., Remenets M., Kravchenko A., Tsapko O. Evaluation of effectiveness of wood fire protection upon exposure to flame of magnesium. *Eastern-european journal enterprise technologies*. 2016. Vol. 4. № 10(82). P. 31–33.
330. Tuukkanen I., Brown S. D., Charsley E. L., Goodall S. J., and Lemmetyinen H. Studies on the ageing of a magnesium-strontium nitrate pyrotechnic composition using isothermal microcalorimetry and thermal analysis techniques. *Thermochim. Acta*. 2004. P. 23–29.
331. UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.
332. Volkov N., Khomchenko D., Sazanov V. Investigation of Thermal Decomposition of Composite Propellants Based on Ammonium Dinitramide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 128(2). P. 925–931.

333. Wang G., Liu H. Experimental Study on Thermal Decomposition Behavior of Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine (HMX) at High Temperatures. *Thermochimica Acta*. 2014. 579. P. 1–9.
334. Wang X., Sun Z., Wang Y. Thermal Decomposition Characteristics and Flame Structure of Composite Modified Double-Base Propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. 130(3). P. 2197–2205.
335. Wong S. C., Turns S. R. Disruptive burning of aluminum/carbon slurry droplets. *Combustion Science and Technology*. 1989. Vol. 66. P. 75–92.
336. Woodley C., Claridge R., Johnson N., and Jones A. Ignition and combustion of pyrotechnics at low pressures and at temperature extremes. *Defense Technology*. 2017. № 3, P. 119–126.
337. Xu Y., Ma Y., Liu Q. Characterization of Energetic Material Burning Rate Using an Improved Laser Shadow-graph Technique. *Journal of Propulsion and Power*. 2018. 34(2). P. 360–366.
338. Yagodnikov A., Ignatov A. V. & Gusachenko E. I. Ignition and combustion of pyrotechnic compositions based on micro-sized and ultrananosized aluminum particles in a moist medium in a two-zone gas generator. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2017. Vol. 53. P. 15–23.
339. Yang Y., Zhang Y. Effects of Aluminized Additives on the Combustion Behavior of Composite Modified Double-Base Propellants. *Combustion Science and Technology*. 2016. 188(8). P. 1373–1386.
340. Yuma Ohkura, Pratap M. Rao, Xiaolin Zheng. Flash ignition of Al nanoparticles: mechanism and applications. *Combustion and Flame*. 2011. Vol. 158. P. 2544–2548.
341. Zhang F., Wei C. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications. *Springer*, 2019.
342. Zhang H., Yan X. Study on the Flame Structure of Fireworks in Different Atmospheres. *Fire Safety Journal*. 2013. 57. P. 176–186.

343. Zhang K., Han Y., Ren D., and Zhu. C. Experimental and numerical investigations on the condensed combustion products of Mg-based solid fuels. *Fuel*. 2022. P. 329.
344. Zhang T., Ju X., Hu Y. Experimental Investigation on Combustion Properties of Composite Propellants Containing Metal Oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. 123(2). P. 1405–1414.
345. Zhartovskyi S., Titenko O., Kyrychenko O., Tyshchenko I., Motrichuk R., Melnyk V. Procedure for constructing a mathematical model to determine the time of the initial stage of lire evolution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. № 1/10. P. 45–52.
346. Zwang, Q., Xiang C., and Liang H.-M. Prediction of the explosion effect of aluminized explosives. *Science China Physic., Mechanics and Astronomy*. 2013. 56(5). P. 1004–1009.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних виданнях,
включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України,
або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus
та/або Web of Science Core Collection

1. **Koziar N.**, Kyrychenko O., Khyzhniak A., Diadiushenko O. Thermodynamic Calculations of the Main Characteristics of the Combustion Process of Pyrotechnic Nitrate-Metallized Mixtures with Additives of Organic and Inorganic Substances under External Thermal Influences. *Scientific journal «Defect and Diffusion Forum»*. 2024.Vol. 437. P. 49-59. (Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей, вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисненого металу для різних значень технологічних параметрів та зовнішніх умов, що дозволяє шляхом контролю за їх рівнем підвищувати пожежовибухонебезпечні властивості сумішей при застосуванні виробів).
2. Kochubei V., **Kozyar N.**, Lavrenyuk H., Mykhalichko B. Metal-Coordinated Epoxy-Amine Composition with Reduced Fire Risk: Elaboration, Thermal and Ignition Resistance. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2024. 68(3). P. 446–453. (Здобувачем досліджено вплив підвищених температур нагрівання на новий антипірен-затверджувач для епоксидних смол, встановлена їх термостійкість та здатність до самозгасання в умовах горіння).
3. **Koziar N.**, Kyrychenko O., Kovbasa V., Diadiushenko O. Regulations of the Influence of External Thermal Influences on Speed and Explosive Safe Combustion Modes of Pyrotechnic NitrateMetallized Mixtures with Metal Fluoride. *Key Engineering Materials. Fire Safety and Applied Materials*. 2023. Vol. 952. P.155-165. (Здобувачем встановлено механізм горіння піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх

термічних дій, згідно з яким процес горіння протікає у трьох просторово розділених зонах: у к-фазі, на поверхні горіння та у зоні полум'я).

4. Balanyuk V. M., **Kozyar N. M.**, Garasymuyk O. I. Study of fire-extinguishing efficiency of environmentally friendly binary aerosol-nitrogen mixtures. *Eastern-european journal of enterprise technologies. Technical science.* 2016. № 3/10 (71). P. 4-12. (Здобувачем встановлено, що вимушений зовнішній нагрів зарядів піротехнічних сумішей призводить до термічного розкладання нітратовісного окиснювача та добавок органічних речовин у к-фазі суміші, неорганічних речовин – у зоні полум'я, високотемпературного окиснення частинок металевого пального у газоподібних продуктах розкладання, їх займання та горіння у замкненому об'ємі при зростанні температури нагріву та зовнішньому тиску, що призводить до прискорення процесу горіння заряду суміші та переходу його у вибух із подальшими пожежонебезпечними для навколишніх об'єктів (дерев'яні будови, паливно-мастильні матеріали та ін. легкозаймисті матеріали) руйнуваннями виробів внаслідок утворення високотемпературних продуктів згоряння, конвективного та радіаційного нагріву тощо, а також сформульовано науково-технічну проблему та визначено шляхи її вирішення).

5. Balanyuk V. M., Kovalyshyn V. V., **Kozyar N. M.** Effect of ecologically safe gas-aerosol mixtures on the velocity of explosive combustion of n-heptane. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technical science.* 2017. № 4/10 (88). P. 12-18. (Здобувачем проведено дослідження умови переходу від просторово розділеного протікання процесу горіння сумішей до його об'ємного вибухонебезпечного розвитку).

Статті в наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України

6. **Козяр Н.М.** Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних

речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 2/2023, С. 89–99.

7. **Козяр Н.** Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів надзвукового потоку повітря на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах їх застосування. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 1 (2023), С. 33-44.

8. **Козяр Н.** Запобігання передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних сумішей в умовах пострілу та польоту. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 2 (2023), С. 133-151.

9. **Козяр Н.** Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежності швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 1 (2024), С. 23-34.

10. **Козяр Н. М.,** Кириченко О. В., Романюк І. П., Ващенко В. А., Дядюшенко О. О., Балло Я. В. Закономірності процесу горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-цирконієвих сумішей. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУтаНДЦЗ. 2024. № 1(17) 2024, С. 39–46. (Здобувачем визначено закономірності процесу горіння

частинок цирконію у продуктах розкладання піротехнічних сумішей на його основі).

11. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ковбаса В., Ващенко В., Куценко М., Школяр Є., Ножко І. Визначення процесів займання частинок металевих палих у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2024. Том 8 № 2 (2024), С. 44-56. (Здобувачем досліджено процеси займання частинок металевих палих у продуктах розкладання сумішей).

12. **Kozyar N.**, Kyrychenko O., Romaniuk, Vashcenko V., Shkoliar Ie., Ballo Y. Mathematical modeling of the combustion process of particles of two-component metal alloys in the decomposition products of pyrotechnic mixtures. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 1(54)/2024 С. 50-62. (Здобувачем розроблено математичні моделі процесу горіння піротехнічних чотирьохкомпонентних сумішей металеве пальне + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовин, що дозволяють розраховувати залежності швидкості розвитку горіння сумішей від технологічних параметрів із урахуванням параметрів зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків).

13. **Козяр Н. М.**, Кириченко О. В., Ващенко В. А., Школяр Є. В., Куценко М. А., Томенко М. Г., Гончар С. В., Колінько С. О.. Закономірності процесу горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей. *ВІСТІ Донецького гірничого інституту*. Донецьк: ДВНЗ «ДНТУ». 2024. № 2(55)/2024 С. 92-105. (Здобувачем експериментально визначено закономірності процесу горіння частинок металевого пального (частинки магнію, алюмінію) у продуктах розкладання сумішей).

14. **Козяр Н. М.**, Кириченко О. В., Ковбаса В. О., Кириченко Є. П., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В. Закономірності впливу чинників на швидкість розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих палив. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 1/2023, С. 72–81. (Здобувачем проведено експериментальні дослідження щодо визначення ступеня впливу різних чинників (вологості окиснювача, діаметра заряду суміші, матеріалу його оболонки, складу навколишнього середовища тощо) на швидкість розвитку процесу горіння металізованих сумішей на основі кисневмісних окиснювачів).
15. **Козяр Н. М.**, Кириченко О.В., Ковбаса В.О., Дядюшенко О.О., Ващенко В.А., Колінько С.О. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека*. Київ: ІДУтаНДЦЗ. 2023. № 2(16) 2023, С. 42–56. (Здобувачем розроблено математичні моделі та методи розрахунку процесів нагрівання поверхні виробів із зарядами сумішей різної геометричної форми, яким вони піддаються в умовах зберігання та транспортування).
16. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ващенко В., Кириченко Є., Ковбаса В., Колінько С., Томенко М. Запобігання пожежовибухонебезпечним займанням піротехнічних металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2022. Том 6 № 2 (2022), С. 15–26. (Здобувачем експериментально досліджено вплив величини та природи добавок неорганічних речовин (фторидів металів, оксидів металів та інших чинників), що надають каталітичний або інгібуючий вплив на процес горіння сумішей із врахуванням підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків).

17. **Kozyar N.**, Kyrychenko O., Kovbasa V., Vaschenko V., Kolinko S., Butenko T., Tsybulin V. Combustion model for burning multicomponent pyrotechnic nitrate-metallized mixtures. *Bulletin of Cherkasy State Technological University*. 2023, 3/2023, P. 69–84. *(Здобувачем розроблено розрахункові методи визначення критичних режимів розвитку процесу горіння суміші в умовах зовнішніх термічних дій для різних значень технологічних параметрів, що призводять до нестабільного вибухонебезпечного його протікання).*
18. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Копистинський Ю. О., Кравченко А. В. Проблеми гасіння спиртів та їх сумішей. *Пожежна безпека*. 2018. № (33), С. 5-9. *(Здобувачем досліджено можливості гасіння легко-летючих речовин, що спалахують в результаті радіаційного нагріву).*
19. **Козяр Н. М.** Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А. *Пожежна безпека*. 2014. № 24. С. 79-84.
20. **Козяр Н. М.** Підвищення ефективності об'ємного пожежогасіння. *Пожежна безпека*. 2014. № 25. С. 47-52.
21. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Гарасимюк О. І., Лозинський А. Т. Вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність бінарної аерозольно-газової суміші. *Пожежна безпека*. 2016. № 28. С. 6-12. *(Здобувачем досліджено вплив добавок CO_2 на вогнегасну ефективність аерозольно-газових сумішей для локалізації та гасіння різних осередків пожежі, що виникли через інтенсивний нагрів).*
22. **Козяр Н. М.** Особливості вибухів та вибухопригнічення пилоповітряних сумішей. *Пожежна безпека*. 2016. № 29. - С. 57-65.

Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації

23. Гарасим'юк О. І., Баланюк В. М., **Козяр Н. М.** Застосування газо-аерозольно-порошкових вогнегасних сумішей для захисту від запалювальних сумішей. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2016. № 5/2(22)2016. С.10-14. *(Здобувачем досліджено вплив підвищених температур нагріву на спалахування газових*

сумішей та розглянуто застосування газо-аерозольних порошків вогнегасних сумішей для локалізації осередків пожежі).

24. Баланюк В.М., Ковалишин В.В., **Козяр Н.М.** Запобігання займання газових сумішей н-гептану комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2017. № 11(40)2017. С. 21-24. *(Здобувачем розглянуто запобігання займанню газових сумішей внаслідок конвективного нагріву комбінованими системами ударних хвиль та об'ємних вогнегасних речовин).*

25. Баланюк В. М., **Козяр Н. М.**, Кравченко А. В. Спосіб підшарового гасіння спиртів вогнегасним аерозолем. *Scientific Journal «ScienceRise»*. 2019. №1(54)2019, С. 11-15. *(Здобувачем розроблено метод гасіння спиртів, що спалахнули в результаті високотемпературного нагріву, вогнегасним аерозолем).*

Монографія

26. Термодинамічні основи пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій / Кириченко О.В., **Козяр Н.М.**, Ващенко В.А., Куценко М.А. [та ін.]. Черкаси: ЧІПБ імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України. 2023. 436 с. *(Здобувачем представлено систематизацію та аналіз сучасних термодинамічних методів розрахунку температури та складу продуктів згоряння різних горючих систем, включаючи високометалізовані піротехнічні суміші з врахуванням їх багатокомпонентності та фазової нерівноважності продуктів згоряння).*

Матеріали науково-практичних конференцій, що засвідчують апробацію дисертації

27. **Козяр Н.**, Кириченко О., Ножко І., Гончар С. Науково-обґрунтовані методи з визначення критичних значень та попередження передчасних займань піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій при надзвичайних ситуаціях. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIV Всеукраїнської науково-*

практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2024. С. 36 – 38. *(Здобувачем на базі математичних та експериментально-статистичних моделей нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено розрахункові методи визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних дій на металеві корпуси піротехнічних виробів та технологічних параметрів зарядів сумішей для попередження передчасного пожежовибухонебезпечного руйнування виробів).*

28. **Козяр Н.**, Кириченко О., Школяр Є. Експериментально-статистичні моделі для створення бази даних щодо впливу технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-металізованих сумішей на залежність швидкості їх горіння від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2024. С. 165 – 166. *(Здобувачем розроблено експериментально-статистичні моделі нагріву, займання та розвитку горіння сумішей, розроблено базу даних із визначення впливу технологічних параметрів сумішей на швидкість розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів).*

29. **Козяр Н.**, Ковбаса В., Кириченко Є., Дядюшенко О., Георгієвський Д. Критичні значення параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах транспортування. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 126 – 127. *(Здобувачем розроблено математичну модель зовнішнього радіаційно-конвективного нагріву зарядів сумішей в умовах транспортування та визначено критичні значення теплових потоків та часів їх дії, перевищення яких призводить до передчасного займання сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів).*

30. Кириченко О. В., **Козяр Н. М.**, Школяр Є. В. Встановлення критичних параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхню циліндричних металевих оболонок зарядів, що складаються з піротехнічних нітратно-

металевих сумішей, у контексті їх практичного використання. *Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions: Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference*. Dnipro, 2023. P. 181-184. (Здобувачем встановлено критичні значення параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхні металевих оболонок зарядів сумішей різної геометричної форми у контексті їх практичного використання).

31. Гвоздь В., Кириченко О., **Козяр Н.**, Мотрічук Р. Закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача в сумішах з алюмінієво-магнієвих сплавів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.116 – 117. (Здобувачем досліджено процеси термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) в умовах підвищених температур нагріву, які притаманні к-фазі суміші при її згоранні, та визначено кінетичні характеристики (передекспоненціальний множник, енергія активації).

32. Кириченко О., **Козяр Н.** Ідентифікування небезпек (властивості речовин та матеріалів, горіння, займистість, процес вибуху). *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2022. С. 27 – 29. (Здобувачем розроблено методи ідентифікування пожежонебезпечних властивостей речовин та матеріалів в умовах зовнішніх термічних дій).

33. Перепечаєв І. А., **Козяр Н. М.**, Томенко М. Г. Аналіз пожежної небезпеки модульних автозаправних пунктів та станцій. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів, студентів та ад'юнктів (аспірантів)*, Черкаси. 2022. С. 56 – 57. (Здобувачем представлено аналіз можливих займань летючих речовин на модульних автозаправних пунктах та станціях в умовах зовнішнього нагріву).

34. Пономаренко Є., **Козяр Н.**, Гончар С., Діденко Т. Визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі.

Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій: Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції, Черкаси. 2022. С. 181 – 182. (Здобувачем досліджено вплив граничних значень концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі на спрацювання системи).

35. Бородіна О., **Козяр Н.**, Щіпець С., Гончар С. Обґрунтування способів та методів визначення граничного значення концентрації суміші горючих газів та парів у повітрі, при перевищенні якого відбуватиметься спрацювання системи. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2021. С. 6 – 7. (Здобувачем розроблено методи визначення граничних значень концентрацій суміші горючих газів та легко-летючих речовин при перевищенні яких відбувається вибухонебезпечні спрацювання систем на їх основі).*

36. **Козяр Н. М.**, Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В. Недопущення загибелі на водних об'єктах як один з основних напрямків діяльності блоку профілактики (за матеріалами У ДСНС у Черкаській області). *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю. Черкаси, 2020. С. 55 – 56. (Здобувачем досліджено способи підвищення надійності та пожежної безпеки культових споруд при підвищених температурах нагріву).*

37. Невструєва А. В., Суровицька О. В., Ямків М. Я., **Козяр Н. М.** Застосування протидимових завіс в системі протипожежного захисту об'єктів. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених: Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів і студентів. Черкаси, 2020. С. 32 – 33. (Здобувачем досліджено застосування у системі протипожежного захисту протидимових завіс, що знижують рівень зовнішніх теплових дій різних осередків пожежі на об'єкти).*

ДОДАТОК Б
ДОКУМЕНТАЦІЯ ПРО НАУКОВУ ЗНАЧИМІСТЬ, ПРАКТИЧНЕ
ВИКОРИСТАННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ОСНОВНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ
РОБОТИ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Міжрегіонального Центру
Гуманітарного розмінування
Та швидкого реагування
ДСНС України

Володимир КАЧКАН

« 22 » 2021 р.



АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи

Козяра Назарія Михайловича

«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих
сумішей в умовах зовнішніх термічних дій», представленої
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

Комісія у складі:

голови комісії – Цикенюк Ю.В.

членів комісії: Пальоха В.А., Трачук Д.О..

склала цей акт, яким підтверджується використання результатів дисертаційної роботи Козяра Назарія Михайловича «Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій» у вигляді розроблених науково-обґрунтованих методів підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах їх зберігання, транспортування та застосування з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій. В основу цих методів покладено проведені Козяром Н.М. теоретико-експериментальні дослідження процесів нагріву, займання та розвитку горіння зарядів сумішей при різних зовнішніх умовах (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски, вологість та склад оточуючого середовища тощо) з врахуванням впливу технологічних параметрів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення суміші, діаметру їх зарядів, матеріалу та товщини оболонок зарядів тощо), що дозволяє визначати критичні діапазони зміни параметрів зовнішніх термічних дій, перевищення яких призводить до передчасного спрацьовування зарядів та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

На сьогодні в Україні відсутні методи з визначення зазначених критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних сумішей.

Тому розроблені автором зазначені методи можуть бути взяті за основу при розробці відповідної нормативної бази, а також рекомендацій та методики в Україні у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, які доповнюють нормативні документи на проектування, виготовлення, зберігання (транспортування) та реалізацію серійних піротехнічних виробів.

Результати дисертаційної роботи Козяра Н.М. дозволяють підвищити протипожежний захист об'єктів з наявністю піротехнічних виробів.

Голова комісії Цикенюк Ю.В.

Члени комісії: Пальоха В.А.

Трачук Д.О.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Головного управління

ДСНС України у м. Києві

полковник служби цивільного захисту

Сергій КРИВОШЛИКОВ

« 02 » 05 2024 р.



про практичне використання та впровадження результатів

дисертаційної роботи

Козяра Назарія Михайловича

«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих
сумішей в умовах зовнішніх термічних дій»
представленої на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

Розроблені Козяром Назарієм Михайловичем нові науково-обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей (співвідношення компонентів, їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметра їх заряду, матеріалу та товщини оболонки, складу та вологості оточуючого середовища тощо), що обумовлює пожежовибухонебезпечне руйнування піротехнічних виробів на їх основі при їх обігу (зберіганні, транспортуванні, застосуванні) покладено в основу технологічних рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки виробів.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень Козяра Н.М., які отримані в вигляді математичних моделей та бази експериментальних даних по впливу технологічних параметрів зарядів сумішей на критичні режими вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо) дозволяють:

- на стадії виготовлення виробів шляхом оптимізації технологічних параметрів (співвідношення компонентів, дисперсності металевого пального та його природи) збільшувати температуру їх займання в 2...2,5 рази та знизити вірогідність пожежовибухонебезпечних

- руйнувань виробів в умовах їх зберігання та транспортування з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій у 1,5...2 рази;
- в умовах запуску виробів шляхом оптимізації швидкостей і кутів під якими вони вистрілюються при їх застосуванні знижувати температуру нагріву металевих оболонок зарядів сумішей у 2,5...3 рази та зменшувати кількість передчасних вибухонебезпечних руйнувань виробів під час пострілу і польоту в 2...2,5 рази.

Результати дисертації Козяра Н.М. є актуальними та будуть використовуватися в діяльності Головного управління ДСНС України у м. Києві при здійсненні ринкового нагляду та контролю за піротехнічною продукцією.

Начальник відділу нормативно-технічної роботи,
контролю за системами протипожежного захисту
та ліцензування управління запобігання
надзвичайним ситуаціям Головного управління
ДСНС України у м. Києві
полковник служби цивільного захисту

Сергій ШКУРМАН

Начальник відділу ліцензування
та державного ринкового нагляду
центру забезпечення діяльності
Головного управління ДСНС України у м. Києві
підполковник служби цивільного захисту

Олег ПОНОЧЕВНИЙ

Начальник дослідно-випробувальної
лабораторії центру забезпечення діяльності
Головного управління ДСНС України у м. Києві
полковник служби цивільного захисту

Олег МИРОНЮК

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Інституту державного
управління та наукових досліджень
з цивільного захисту,
доктор наук з державного управління,
професор

Петро ВОЛЯНСЬКИЙ
«*П*» 2024 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи Козяра Назарія Михайловича
на тему «Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в
умовах зовнішніх термічних дій»

Комісія в складі: голови – заступника начальника Інституту з наукової
роботи кандидата технічних наук, старшого наукового співробітника
Коваленка В.В. та членів комісії: начальника науково-організаційного відділу
доктора технічних наук, старшого наукового співробітника Запольського Л.Л. та
начальника кафедри профілактики пожеж та безпеки життєдіяльності населення
доктора технічних наук, професора Пруського А.В. склали цей акт, яким
підтверджується впровадження результатів докторської дисертаційної роботи
Козяра Н.М. за спеціальністю 21.06.02 – «Пожежна безпека» в ІДУ НД ЦЗ.

Інститут державного управління та наукових досліджень з цивільного
захисту є галузевим закладом вищої освіти, що здійснює освітню, наукову і
науково-технічну діяльність у сфері цивільного захисту. З цих позицій робота
Козяра Н.М. становить науковий інтерес, оскільки в ній виконані постановки
актуальних задач щодо наукових основ попередження
пожежовибухонебезпечного займання піротехнічних багатокомпонентних
нітратно-металізованих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій.

В практичну діяльність ІДУ НД ЦЗ впроваджено розроблені у
дисертаційній роботі науково-обґрунтовані методи визначення критичних
діапазонів зміни параметрів зовнішніх термічних впливів та керованих параметрів
зарядів піротехнічних сумішей для запобігання займань та пожеж на об'єктах
виробництва, зберігання та транспортування піротехнічних виробів.

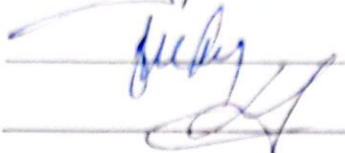
Також для подальшого впровадження отримано пропозиції щодо внесення змін до національних стандартів стосовно піротехнічних виробів побутового призначення. Запропоновані Козяром Н.М. пропозиції буде використано у рамках реалізації заходів з наукової діяльності ІДУ НДІЗ.

Голова комісії



Віталій КОВАЛЕНКО

Члени комісії:



Леонід ЗАПОЛЬСЬКИЙ



Андрій ПРУСЬКИЙ

ЗАТВЕРДЖУЮ
 В.о. директора ДП «Науково-дослідний
 інститут «Квант»
 Роман БРУЧКО
 «30» жовтня 2024 р.

АКТ

використання

результатів дисертаційної роботи

«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
 займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих
 сумішей в умовах зовнішніх термічних дій»

Козяра Назарія Михайловича

представленої на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

за спеціальністю 21.06.02 «Пожежна безпека»

Дисертаційна робота Козяра Н.М. вирішує актуальну проблему запобігання передчасних пожежовибухонебезпечних спрацьовувань піротехнічних виробів на основі зарядів багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей при їх зберіганні та транспортуванні з врахуванням впливу зовнішнього нагріву, а також при їх застосуванні в умовах пострілу та польоту. Автором запропоновано: метод визначення критичних значень параметрів зовнішнього нагріву зарядів сумішей (теплових потоків, часів їх впливу), перевищення яких призводить до передчасного їх займання та вибухонебезпечного розвитку горіння; метод визначення місць розташувань ділянок на поверхні напівсферичних обтічників виробів в залежності від режимів обтікання (швидкостей надзвукового повітряного потоку, критерію Рейнольдса, часу впливу потоку), в яких відбувається перегрів та руйнування оболонки, передчасне займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечне руйнування виробів; науково-технічну базу експериментальних даних по впливу різноманітних технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметра їх зарядів, товщини і матеріалу оболонки тощо) на швидкість та вибухонебезпечні режими розвитку процесу горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних дій (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо), отримані нами за участю автора в рамках науково-дослідних робіт.

Використання результатів дозволило понизити вірогідність пожежонебезпечного руйнування боєприпасів, що розробляються нашим підприємством при їх зберіганні та транспортуванні з врахуванням зовнішніх термічних впливів, а також зменшити кількість відмов при випробуваннях голівок самонаведення (ГСН) ракет «повітря-повітря».

Результати дисертаційної роботи Козяра Н.М. дозволять створити конструкторське-технологічні засади, які будуть використані ДП «Науково-дослідний інститут» «Квант» у перспективних розробках.

В.о. головного інженера



Максим ГЛАДКОВ



Засоби радіаційного контролю

Вих. № 71 від 24.01.2024р.

АКТ

про практичне використання та впровадження
на Науково-виробничому приватному підприємстві «Спаринг-Віст Центр» (м.Львів)
результатів дисертаційної роботи
Козяра Назарія Михайловича
«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного займання
піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей в умовах
зовнішніх термічних дій»
представленої на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 «Пожежна безпека»

В дисертаційній роботі Козяра Н.М. на основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень розроблена база даних по критичних значеннях параметрів зовнішніх термодій (теплових потоків, часів їх впливів тощо) на піротехнічні вироби на основі їх багатокомпонентних сумішей, а також технологічних параметрів їх зарядів (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення, розмірів та геометричної форми зарядів тощо), перевищення яких при обігу виробів (зберігання, транспортування та застосування) з врахуванням впливу зовнішніх термічних впливів призводить до передчасного спрацьовування зарядів сумішей та пожежонебезпечного для оточуючих об'єктів руйнування виробів. Зазначена база даних та розроблені на її основі методи визначення критичних значень небезпечних чинників для попередження загорянь та пожеж на об'єктах виробництва, зберігання, транспортування піротехнічних виробів були використані на нашому підприємстві в якості доповнень до нормативних документів на проектування, виготовлення, зберігання, транспортування та реалізацію серійних піротехнічних виробів, що випускається нацим підприємством (ручні димові гранати РДГ-55, їх зменшені версії РДГ-55М, димові шашки ДШ-У тощо), що дозволило скоротити терміни розробки виробів і значно підвищити їх пожежну безпеку в екстремальних умовах (наприклад, при пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються вироби, або при їх транспортуванні тощо). При цьому, вірогідність пожежонебезпечних руйнувань для одного виробу протягом року в умовах зовнішнього термічного впливу можна знизити в 1,5...2,0 рази, наприклад, шляхом регулювання технологічними параметрами їх зарядів (співвідношення компонентів, діапазони зарядів тощо).

Генеральний директор

Ростислав СМУК

Директор-генеральний конструктор

Юрій СТОРОНСЬКИЙ



ПП «НВП «Спаринг-Віст Центр»

Україна, 79026, м. Львів, вул. Володимира Великого, 33

тел.: (032) 2421515, факс: (032) 2422015

e-mail: market@ecotest.ua, www.ecotest.ua

АКТ

про практичне використання та впровадження
на ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон»
результатів дисертаційної роботи
Козяра Назарія Михайловича
«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих
сумішей в умовах зовнішніх термічних дій»
представленої на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 «Пожежна безпека»

ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» є розробником хибних теплових цілей (ХТЦ) та термобаричних боеприпасів, в яких використовуються піротехнічні багатокомпонентні нітратно-металізовані суміші. Більшість компонентів таких речовин мають підвищену реакційну властивість при зовнішнім нагріві і тому суміші на їх основі потребують специфічних умов зберігання та застосування, особливо, з врахуванням впливу зовнішніх термічних впливів (при пожежах в складських приміщеннях, де зберігаються вироби, термоударних впливів в умовах пострілу та польоту тощо).

В зв'язку з цим отримані Козяром Н.М. результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів нагрівання, займання та розвитку горіння зарядів зазначених сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву, зовнішніх тисків тощо) мають практичне значення для нашого підприємства при розробці та уточненні технічних умов на зберігання і транспортування серійних виробів на основі розглянутих сумішей.

Розроблені здобувачем науково-обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів (теплових потоків, часів їх впливу тощо) на заряди сумішей для широкого діапазона зміни їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення сумішей, діаметру їх зарядів, матеріалу та товщини оболонки тощо) впроваджені на нашому підприємстві у вигляді технологічних рекомендацій з визначення критичних температур нагріву сумішей, що характеризують процеси їх розкладання з утворенням токсичних газоутворюючих продуктів, його вибухонебезпечну інтенсифікацію в умовах пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються вироби.

Другим важливим для НВФ «Адрон» результатом дисертаційної роботи Козяра Н.М. є перспектива використання розроблених методів після

2
відповідної їх адаптації для попередньої оцінки пожежної безпеки та визначення граничних умов застосування готових піротехнічних виробів (ХТЦ, термобаричний вміст боєприпасів) в умовах пострілу та польоту (аеродинамічний нагрів надзвуковим потоком повітря, підвищені зовнішні тиски).

Генеральний директор
ТОВ НВФ «Адрон»
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник,
лауреат Державної премії країни
в галузі науки і техніки



Микола АРХІПОВ

Технічний директор-
Головний конструктор
ТОВ НВФ «Адрон»
кандидат технічних наук, доцент
лауреат Державної премії країни
в галузі науки і техніки

Сергій ТУРЕНКО

26.01.2024 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Т.В.О. Начальника Черкаського інституту
пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного
захисту України
генерал-майор служби цивільного захисту

Ігор РОМАНЮК

«30» жовтня 2024 року

АКТ

впровадження в навчальний процес
Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного захисту України
результатів дисертації

Козяра Назарія Михайловича

«Розвиток наукових основ попередження пожежовибухонебезпечного
займання піротехнічних багатокомпонентних нітратно-металізованих
сумішей в умовах зовнішніх термічних дій»
представленої на здобуття ступеня
доктора технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 - пожежна безпека

Комісія у складі: заступника начальника інституту з навчальної та наукової роботи, д.т.н., професора Мирошника О.М., начальника навчально-методичного відділу, к.т.н., доцента Джулая О.М., начальника факультету пожежної безпеки, к.т.н., доцента Мельника В.П., заступника начальника факультету - начальника кафедри автоматичних систем безпеки та електроустановок, к.т.н., доцента Мигаленка К.І., начальника кафедри фізико-хімічних основ розвитку та гасіння пожеж к.т.н., доцента Нуязіна В.М., заступника начальника кафедри пожежно-профілактичної роботи, к.пед.н., доцента Хаткової Л.В.

склала даний акт про те, що результати дисертації Козяра Н.М., а саме: класифікація та характеристики основних фізико-хімічних властивостей ущільнених сумішей з порошків нітратовмісних окиснювачів, металевих палих, добавок органічних та неорганічних речовин, які складають основу піротехнічних виробів різноманітного призначення при підвищених

температурах нагріву, що характеризує їх пожежонебезпечні властивості в умовах зберігання, транспортування та застосування; методи розрахунку ступеню впливу технологічних факторів (співвідношення та дисперсність компонентів) багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей на швидкість процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів, визначення вибухонебезпечних режимів їх розвитку, що призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів; отримана база експериментальних даних по впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість розвитку процесу горіння багатокомпонентних нітратно-металізованих сумішей для різноманітних технологічних параметрів їх зарядів, необхідних для запобігання можливих пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів

впроваджено в навчальний процес при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС України за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього рівня «бакалавр», «магістр», «доктор філософії» під час вивчення дисциплін «Моделювання процесів горіння», «Теорія горіння та вибуху», «Термодинаміка та теплопередача», «Техногенна безпека об'єктів», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками», «Пожежна безпека об'єктів підвищеної небезпеки».

Впровадження результатів дисертації дає змогу підвищити ефективність навчального процесу та сприяє досягненню заявлених в освітніх програмах цілей та програмних результатів навчання.

Заступник начальника інституту з
навчальної та наукової роботи,
доктор технічних наук, професор



Олег МИРОШНИК

Начальник
навчально-методичного відділу
кандидат технічних наук, доцент



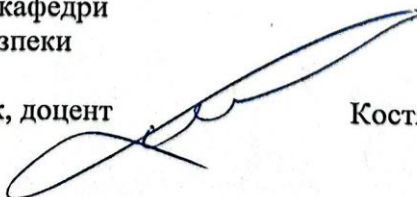
Олександр ДЖУЛАЙ

Начальник факультету
пожежної безпеки,
кандидат технічних наук, доцент



Валентин МЕЛЬНИК

Заступник начальника
факультету - начальник кафедри
автоматичних систем безпеки
та електроустановок,
кандидат технічних наук, доцент



Костянтин МИГАЛЕНКО

Начальник кафедри
фізико-хімічних основ розвитку
та гасіння пожеж,
кандидат технічних наук, доцент



Віталій НУЯНЗІН

Заступник начальника кафедри
пожежно-профілактичної роботи,
кандидат педагогічних наук, доцент



Лариса ХАТКОВА