

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ
УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Діброва Олексій Сергійович

УДК 614.841.5

**ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ
НІТРАТНО-ТИТАНОВИХ СУМІШЕЙ**

Спеціальність 21.06.02 – “Пожежна безпека”

Галузь знань – 261 “Пожежна безпека”

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

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

_____ О.С. Діброва

Науковий керівник:

Кириченко Оксана В’ячеславівна,
доктор технічних наук, професор

Харків, 2020

АНОТАЦІЯ

Діброва О.С. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.02 “Пожежна безпека”. – Національний університет цивільного захисту України, Харків, 2020

Зміст анотації. Дисертацію присвячено вирішенню актуальної науково-прикладної задачі, що полягає у розробці наукових положень, які встановлюють основні закономірності процесів нагріву, займання та розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей як основи для попередження пожеж у разі зовнішніх термічних дій.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету, задачі дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано випадки пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів на основі нітратно-металевих сумішей при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні, що сталися в Україні та у світі за останні десятиліття. Встановлено, що в умовах пожеж внаслідок вимушених зовнішніх термічних впливів на вироби відбувається передчасне спалахування та вибухонебезпечний розвиток горіння їх зарядів в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, що призводить до пожежонебезпечних руйнувань навколишніх об’єктів. Аналіз літературних даних показав, що нині відсутні або вкрай обмежені теоретичні та експериментальні дослідження займання та горіння піротехнічних компонентів та їх зарядів в умовах термічних впливів. Це ускладнює розробку важливого для практичної діяльності науково обґрунтованого методу з визначення критичних значень параметрів вказаних впливів, перевищення яких призводить до утворення тріщин, відколів та інших

дефектів у поверхневих шарах зарядів сумішей із подальшим передчасним їх займанням та вибухонебезпечним розвитком горіння в умовах зростання температури нагріву та тиску зовнішнього середовища. Показано, що використання даного методу при розробці нормативних документів на зберігання, транспортування та застосування виробів дозволить попереджати можливі їх пожежовибухонебезпечні руйнування у екстремальних умовах.

У другому розділі наведено загальну методику проведення досліджень підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термічних впливів шляхом знаходження критичних значень параметрів цих впливів, а також технологічних чинників зарядів сумішей, перевищення яких призводить до їх поверхневого руйнування, передчасного займання та розвитку вибухового горіння та пожежонебезпечного руйнування виробів. Такий підхід до вирішення задачі передбачає дослідження процесів нагріву виробів зовнішніми джерелами теплового впливу (осередки пожежі, ударні теплові впливи в умовах застосування тощо), термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, а також високотемпературного окиснення, займання та горіння частинок металевих пального у газоподібних продуктах їх розкладання, займання та розвитку горіння зарядів сумішей при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках. Для проведення досліджень використовувались стандартні у піротехніці методи фізико-хімічного аналізу та сучасні методи математичного моделювання, чисельні методи рішення рівнянь тепло- та масо-переносу, рівнянь термодинаміки, а також методи математичної статистики з використанням стандартних пакетів прикладних програм. Для моделювання впливу підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па) на швидкість та граничні режими горіння сумішей використовувалось стандартне піротехнічне обладнання. Як зразки нітратно-титанових сумішей використовувались ущільнені двокомпонентні суміші з порошків металевих пального (титана) та нітратовмісного окиснювача

(нітратів натрію, калію, барію, стронцію), які виготовлялись різними методами ущільнюючого формування, головним чином пресуванням.

У **третьому розділі** представлено комплекс математичних моделей нагріву зарядів сумішей різної геометричної форми (плоскі, циліндричні та сферичні елементи), що враховують на відміну від існуючих моделей, температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей (об'ємну теплоємність та коефіцієнт теплопровідності) та дозволяють більш точно визначати критичні значення параметрів зовнішніх термодій (теплових потоків, часів їх дії тощо) на заряди сумішей, перевищення яких призводить до їх руйнування (утворення тріщин, відшарувань тощо), зменшення їх міцності, а також до вибухонебезпечного розвитку їх займання та горіння при експлуатації виробів із врахуванням впливу зовнішніх термічних дій. За допомогою термодинамічних розрахунків було встановлено нові закономірності впливу співвідношення компонентів у суміші та зовнішніх умов на температуру продуктів згорання сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату. Насамкінець на основі проведених досліджень механізму горіння розглядуваних сумішей представлено нову модель їх горіння, яка відрізняється від відомих моделей горіння піротехнічних сумішей зазначенням наступних чинників: кінетичних процесів термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, а також високотемпературного окиснення, займання та горіння частинок порошку металевого пального у газоподібних продуктах розкладання; затримки частинок металу на поверхні горіння до їх повного згорання в результаті агломерації при підвищених температурах нагріву; результатів термодинамічних розрахунків температури продуктів згорання сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату. В основу запропонованої моделі горіння сумішей було покладено систему рівнянь, відому у теорії тепло- та масопереносу та хімічній кінетиці. В результаті проведених розрахунків було встановлено критичні діапазони зміни швидкості горіння

сумішей, перевищення яких призводить до нестабільного вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термодій.

У **четвертому розділі** в результаті проведених експериментальних досліджень встановлено наступні нові залежності міцності зразків сумішей від їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта їх ущільнення, природи окиснювача тощо) та зовнішніх чинників (температури нагріву, зовнішнього тиску тощо). Вперше встановлено закономірності впливу на температуру займання та час горіння частинок металевого пального у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача наступних параметрів: дисперсності частинок металу, відносного вмісту кисню в продуктах розкладання, тиску навколишнього середовища. Експериментально встановлено нові закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші та зовнішнього тиску на вміст високотемпературного конденсату в продуктах згоряння сумішей. Вперше встановлено закономірності впливу температури нагріву та зовнішнього тиску на швидкість розвитку процесу горіння сумішей для різних діапазонів зміни технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, коефіцієнта ущільнення суміші, середнього розміру частинок металевого пального та нітратовмісного окиснювача. Розроблено нові експериментально-статистичні моделі, які дозволяють в режимі діалогу та реального часу за допомогою програмного забезпечення визначати рівні температури займання та часу згоряння частинок металевого пального у продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача, а також швидкості горіння сумішей, що дозволяє формувати базу даних по критичним значенням технологічних параметрів зарядів сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, перевищення яких призводить до передчасного

вибухонебезпечного спрацювання виробів та подальшого пожежонебезпечного їх руйнування в умовах зовнішніх термічних впливів.

У п'ятому розділі на базі розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей, а також стандартного програмного забезпечення розроблено новий науково обґрунтований метод та алгоритм його практичного використання для визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій та керованих технологічних параметрів зарядів нітратно-титанових сумішей на стадії їх виготовлення, перевищення яких призводить до передчасного спрацювання в умовах зовнішніх термічних дій та пожежонебезпечного руйнування виробів. Зазначений метод знайшов практичне використання та впровадження на підприємствах України (акти впровадження додаються) у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, що дозволило на стадії виготовлення піротехнічних виробів шляхом оптимізації технологічних параметрів зарядів сумішей збільшити температуру їх займання у 1,5...2,8 рази та знизити вірогідність виникнення пожежонебезпечних руйнувань виробів при зберіганні та транспортуванні з урахуванням зовнішніх термічних впливів у 2...3 рази. Сформульовано пропозиції з внесення змін та доповнень у Державний стандарт України ДСТУ 4316-2004 "Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги пожежної безпеки та методи впровадження" (акти впровадження).

Ключові слова: пожежна безпека, піротехнічні нітратно-металеві суміші, термоміцнісні процеси, термічне розкладання, спалахування і згоряння частинок компонентів.

SUMMARY

Dibrova O. S. Improving Fire Safety of Pyrotechnic Nitrate and Titanium Mixtures. - Manuscript. Thesis on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences (doctor of philosophy) on a specialty 21.06.02 - Fire Safety (261 - Fire Safety). - Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chernobyl Heroes of the National University of Civil Defence of Ukraine, SES of Ukraine, Kharkiv, 2020.

Summary content. The thesis is devoted to the decision of an actual scientific and applied problem consisting in development of scientific positions which establish the basic laws of processes of heating, ignition and development of burning of pyrotechnic nitrate and titanium mixes as a basis for the prevention of fires in case of external thermal actions.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic of work, formulates the purpose, objectives of the study, sets out the scientific novelty and practical significance of the results, shows the personal contribution of the applicant and the approbation of the results of the dissertation research.

The **first chapter** analyzes the cases of fire and explosion destruction of pyrotechnic articles based on nitrate and metal mixtures during storage, transportation and use, which have occurred in Ukraine and around the world over the past few decades. It is established that in the conditions of fires as a result of the forced external thermal influences on products there is a premature ignition and explosive development of burning of their charges in the conditions of the raised temperatures of heating and external pressures that leads to fire-hazardous destruction of surrounding objects. The analysis of literature data showed that currently there are no or extremely limited theoretical and experimental studies of ignition and combustion of pyrotechnic components and their charges under thermal conditions. This makes it difficult to develop an important for practice scientifically sound method for determining the critical values of the parameters of these effects, the excess of which leads to the formation of cracks, chips and other

defects in the surface layers of charges of mixtures with their subsequent premature ignition and explosive development of combustion under conditions of increasing heating temperature and ambient pressure. It is shown that the use of this method in the development of regulations for storage, transportation and use of products will prevent their possible fire and explosion destruction in extreme conditions.

The **second chapter** presents a general method of research to improve fire safety of pyrotechnic nitrate and titanium products under external thermal effects by finding critical values of the parameters of these effects, as well as technological factors of mixtures, the excess of which leads to their surface destruction, premature ignition and explosive combustion and flammable destruction of products. This approach involves solving the problem of heating products by external heat sources (fires, shock thermal effects in the application, etc), thermal decomposition of nitrate-containing oxidants, as well as high-temperature oxidation, ignition and combustion of metal fuel particles in gaseous products of their decomposition and the development of combustion charges of mixtures at elevated heating temperatures and external pressures. Standard pyrotechnic methods of physical and chemical analysis and modern methods of mathematical modeling, numerical methods for solving heat and mass transfer equations, thermoelasticity equations, as well as methods of mathematical statistics using standard application packages were used for research. To simulate the effects of elevated heating temperatures (under 800 K) and external pressures (under 10^7 Pa) on the speed and limit modes of combustion of mixtures standard pyrotechnic equipment was used. Compacted two-component mixtures of powders of metal fuel (titanium) and nitrate-containing oxidizer (sodium, potassium, barium, strontium nitrates) were used as samples of nitrate and titanium mixtures.

The **third chapter** presents a set of mathematical models for heating charges of mixtures of different geometric shapes (flat, cylindrical and spherical elements), which take into account, unlike existing models, temperature dependences of

thermophysical properties of mixtures (volumetric heat capacity and thermal conductivity) and allow more accurate values of external thermal action parameters (heat fluxes, times of their action, etc.) on the charges of mixtures, the excess of which leads to their destruction (formation of cracks, delaminations, etc), reduction of their strength, as well as to the explosive development of their ignition and combustion during operation of products, taking into account the effects of external thermal actions. With the help of thermodynamic calculations, new regularities of the influence of the ratio of components in the mixture and external conditions on the temperature of combustion products of mixtures and the content of high-temperature condensate in them were established. In conclusion, on the basis of studies of the combustion mechanism of these mixtures, a new model of combustion is presented, which differs from known models of combustion of pyrotechnic mixtures by indicating the following factors: kinetic processes of thermal decomposition of nitrate-containing oxidants, and high-temperature oxidation decomposition; delay of metal particles on the combustion surface until their complete combustion as a result of agglomeration at elevated heating temperatures; results of thermodynamic calculations of temperature of combustion products of mixtures and content of high-temperature condensate in them. The proposed model of combustion of mixtures was based on a system of equations known in the theory of heat and mass transfer and chemical kinetics. As a result of the calculations the critical ranges of change of speed of burning of mixtures which excess leads to unstable explosive development of process of their burning in the conditions of external thermal actions were established.

In the **fourth chapter**, as a result of experimental studies, the following new dependences of the strength of mixture samples on their technological parameters (ratio and dispersion of components, their compaction coefficient, nature of oxidant, etc) and external factors (heating temperature, external pressure, etc.) are established. For the first time the regularities of influence on ignition temperature and burning time of metal fuel particles in gaseous products of thermal

decomposition of nitrate-containing oxidant of the following parameters: dispersion of metal particles, relative oxygen content in decomposition products, ambient pressure were established. New regularities of the influence of the coefficient of excess oxidant in the mixture and external pressure on the content of high-temperature condensate in the combustion products of the mixtures were experimentally established. For the first time the regularities of the influence of heating temperature and external pressure on the rate of combustion of mixtures for different ranges of technological parameters (oxidant excess coefficient, mixture compaction coefficient, average particle size of metal fuel and nitrate-containing oxidizer) were established. New experimental and statistical models were developed, which allow to determine the levels of ignition temperature and combustion time of metal fuel particles in the products of thermal decomposition of nitrate-containing oxidant, as well as the burning rate of mixtures, which allows to form a database of critical values of technological parameters of charge of mixes in the conditions of the raised temperatures of heating and external pressures which excess leads to premature explosive operation of products and their subsequent fire-hazardous destruction in the conditions of external thermal influences.

In the **fifth chapter** on the basis of the developed mathematical and experimental-statistical models, and also the standard software the new scientifically proved method and algorithm of its practical use for definition of critical ranges of change of parameters of external thermal actions and controlled technological parameters of charges of nitrate-titanium mixes at their manufacturing stage, the excess of which leads to premature operation in the conditions of external thermal actions and flammable destruction of products. This method has found practical use and implementation in a number of enterprises of Ukraine (implementation acts are attached) in the form of controls and technological recommendations, which allowed at the stage of manufacturing pyrotechnic products to increase their ignition temperature by 1.5... 2.8 times by optimizing the technological parameters of mixtures and reduce the probability of

fire-hazardous destruction of products during storage and transportation, taking into account external thermal influences by 2... 3 times. Proposals for making changes and additions to the State Standard of Ukraine DSTU 4316-2004 “Household pyrotechnic products. Fire safety requirements and methods of implementation” (acts of implementation) were formulated.

Key words: fire safety, pyrotechnic nitrate and metal mixtures, thermalproof processes, thermal decomposition, ignition and combustion of component particles.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

У міжнародних виданнях:

1. Yatsenko I. V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk. // Int. Sci. J. “INDUSTRY 4.0” (Technical University of Sofia, , Bulgaria, ISSN 2534-8582), Issue 2/2019. – P. 78 – 81.
2. Yatsenko I. Regularities of influence of electron-beam technology on technical and operational characteristics of optoelectronic devices / I. Yatsenko, O. Kyrychenko, V. Vashchenko, A. Sytnik, O. Dibrova // Int. Sci. J. “MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS” (Scientific and technical union of mechanical engineering, Sofia, Bulgaria, ISSN 1313-0226), Vol. 13 (2019), Выпуск 12, 546 – 549.

У наукових фахових виданнях:

3. Кириченко О.В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, Є.О. Тищенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2018. – № 2. – С. 5 – 11.
4. Кириченко О.В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках / О.В. Кириченко, О.С. Діброва,

- Р.Б. Мотрічук, О.С. Барановський, В.В. Цибулін // Наука та виробництво: міжвуз. темат. зб. наук. пр. 2018. – Вип. 19. – С. 323 – 332.
5. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієво-магнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив /О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. – № 2 (8), – С. 81–85.
 6. Кириченко О.В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2019. – № 3. – С. 56 – 67.
 7. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних речовин при зовнішніх термічних впливах / О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, О.С. Діброва, В.П. Мельник, В.А. Ващенко, Т.І. Бутенко // Сборник научных трудов: Проблемы пожарной безопасности, 2020. – № 47.– С. 50 – 59.
 8. Кириченко О.В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, Бутенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас, держ. технол. ун-ту, 2020. – №2. – С. 123 – 133.
 9. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko, R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES (ISSN 2664-9969), 2020. – № 1/1(51). – P.44 – 49.

В інших виданнях:

10. Діброва О.С. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Internauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5799.
11. Діброва О.С. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Internauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5798.

Апробація матеріалів дисертації:

12. Діброва О.С. Особливості проведення розрахунків температури і складу продуктів згоряння піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, О.С. Барановський, О.В. Кириченко // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, 21 жовтня 2017, Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля. – С. 59 – 60.
13. Діброва О.С. Вплив технологічних параметрів на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 2018, Черкаси. – С. 32 – 34.
14. Yatsenko I. V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk // IV International Scientific Conference HIGH TECHNOLOGIES. BUSINESS. SOCIETY, 11 – 14.03.2019, Borovets, Bulgaria. – P. 70 – 73.
15. Діброва О.С. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, О.В. Кириченко // Матеріали IX

- Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – С. 48 – 49.
16. Dibrova O.S. Fire hazard pyrotechnic products / O.S. Dibrova, O.V. Kutyshenko // Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – С. 225 – 226.
 17. Діброва О.С. Методика досліджень процесів розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 11 – 12.04.2019, Черкаси. – С. 176 – 177.
 18. Диброва А.С. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих / А.С. Диброва, Р.Б. Мотричук, О.В. Кириченко // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сб. материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых. 8 – 9 апреля 2020, Минск. – С. 50 – 52.
 19. Яценко И.В. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов / И.В. Яценко, В.А. Ващенко, О.В. Кириченко, А.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук // Материалы 20-го Международного научно-технического семинара “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте”, 23 – 28.03.2020, Тбилиси. – С. 213 – 216.
 20. Кириченко О.В. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння

пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 09 – 10.04.2020, Черкаси. – С. 260 – 262.

LIST OF PUBLICATIONS BY THE DISSERTATION THEME

In international journals:

1. Yatsenko I. V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk. // Int. Sci. J. “INDUSTRY 4.0” (Technical University of Sofia, , Bulgaria, ISSN 2534-8582), Issue 2/2019. – P. 78 – 81.
2. Yatsenko I. Regularities of influence of electron-beam technology on technical and operational characteristics of optoelectronic devices / I. Yatsenko, O. Kyrychenko, V. Vashchenko, A. Sytnik, O. Dibrova // Int. Sci. J. “MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS” (Scientific and technical union of mechanical engineering, Sofia, Bulgaria, ISSN 1313-0226), Vol. 13 (2019), 546 – 549.

In professional scientific journals:

3. Kyrychenko O.V. Determination of permissible modes of heating of pyrotechnic mixtures during their operation / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, E.O. Tishchenko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2018. – No 2. – P. 5 – 11.
4. Kyrychenko O.V. Determination of the content of high-temperature condensate in the combustion products of pyrotechnic nitrate and metal mixtures at high external pressures / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.S. Baranovsky, V.V. Tsibulin // Science and production: interuniversity thematic collection scientific works, 2018. – No 19. – P. 323 – 332.
5. Kyrychenko O.V. Investigation of ignition and combustion of particles of aluminum and magnesium alloys in the decomposition products of solid

- pyrotechnic fuels / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko // Scientific Bulletin Civil Protection and Fire Safety, 2019. – No 2 (8) (ISSN 2518-1777) – P. 81–85.
6. Kyrychenko O.V. Investigation of the influence of charge strength of pyrotechnic nitrate and metal mixtures on fire safety of products based on them / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2019. – No 3. – P. 56 –67.
 7. Kyrychenko O.V. Investigation of ignition and combustion of metal fuel particles in the decomposition products of nitrate-containing oxidants and organic substances under external thermal influences / O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk, V.A. Vashchenko, T.I. Butenko // Collection of scientific works Problems of fire safety, 2020. – No 47.– P. 50 – 59.
 8. Kyrychenko O.V. Determination of critical modes of development of combustion processes of pyrotechnic nitrate and metal mixtures in the conditions of external thermal actions / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko, T.I. Butenko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2020. – No 2. – P. 123 – 133.
 9. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko, R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – No 1/1(51). – P. 44 – 49.

In other journals:

10. Dibrova O.S. Improving fire safety of pyrotechnic nitrate-metal mixtures in the conditions of external thermal actions / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – No 5/5799.

11. Dibrova O.S. Regularities of influence of technological parameters on fire safety of pyrotechnic nitrate-titanium mixes in the conditions of external thermal actions / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – No 5/5798.

Approbations of the dissertation materials:

12. Dibrova O.S. Features of calculations of temperature and composition of combustion products of pyrotechnic mixtures / O.S. Dibrova, O.S. Baranovsky, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the VII All-Ukrainian scientific and practical conference with international participation, October 21, 2017, Cherkasy, ChIFS. – C. 59 – 60.
13. Dibrova O.S. Influence of technological parameters on the rate of combustion of pyrotechnic nitrate and titanium mixtures / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the VIII All-Ukrainian scientific and practical conference with international participation “Emergencies: security and protection”, 2018, Cherkasy. – P. 32 – 34.
14. Yatsenko I.V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk // IV International Scientific Conference HIGH TECHNOLOGIES. BUSINESS. SOCIETY, 11 – 14.03.2019, Borovets, Bulgaria. – P. 70 – 73.
15. Dibrova O.S. Fire hazard of pyrotechnic articles under the appropriate influence of the strength of charges of pyrotechnic mixtures / O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the IX All-Ukrainian scientific-practical conference with international participation “Emergencies: security and protection”, 24 – 25.10.2019, Cherkasy. – P. 48 – 49.
16. Dibrova O.S. Fire hazard pyrotechnic products / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the IX All-Ukrainian scientific-practical

- conference with international participation “Emergencies: security and protection”, 24 – 25.10.2019, Cherkasy. – P. 225 – 226.
17. Dibrova O.S. Methods of research of combustion processes of pyrotechnic nitrate-titanium mixtures / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the X International Scientific and Practical Conference "Theory and Practice of Fire Fighting and Emergency Management", 11 – 12.04.2019, Cherkasy. – P. 176 – 177.
 18. Dibrova A.S. Investigation of the processes of ignition of pyrotechnic nitrate-containing mixtures from powders of metal fuels / A.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.V. Kyrychenko // Life safety: problems and prospects. The collection of materials of the XIV international scientific and practical conference of cadets, students and adjuncts (post-graduate students, applicants), scientists, April 8 – 9, 2020, Minsk. – P. 50 – 52.
 19. Yatsenko I. V. Determination of optimal electron and beam modes of surface treatment of optical elements / I.V. Yatsenko, V.A. Vashchenko, O.V. Kyrychenko, A.S. Dibrova, R.B. Motrichuk // Materialy 20-ho Mezhdunarodnoho nauchno-tekhnicheskoho semynara Sovremennye voprosy proizvodstva i remonta v promyshlennosti i na transporte (pp. 213–216). Tbilisi.
 20. Kyrychenko O.V. Influence of technological parameters on the fallow speed of development during the process of technical sums / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichich // Proceedings of the XI International Scientific and Practical Conference “Theory and Practice of Fire Extinguishing and Emergency Management”, 09 – 10.04.2020, Cherkasy. – P. 260 – 262.

ЗМІСТ

ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЙОГО ВИРІШЕННЯ	34
1.1. Аналіз пожежонебезпечних уражень різних об'єктів, викликаних передчасним загорянням виробів на основі піротехнічних нітратно-титанових сумішей в процесі їх зберігання, транспортування та застосування	34
1.2. Огляд теоретичних методів розрахунку характеристик процесу горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей	59
1.3. Результати існуючих експериментальних досліджень з впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей	66
1.4. Висновки до розділу 1, мета та задачі досліджень	81
РОЗДІЛ 2. ЗРАЗКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ СУМІШЕЙ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ВИПРОБУВАЛЬНА УСТАНОВКА, ЩО МОДЕЛЮЄ ПРОЦЕСИ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТОК ГОРІННЯ СУМІШЕЙ	84
2.1. Загальна методика досліджень	84
2.2. Фізико-хімічні властивості нітратовмісних окиснювачів та основні характеристики їх порошків	86
2.3. Фізико-хімічні властивості титану та основні характеристики його порошків.	94
2.4. Основні характеристики зразків ущільнених нітратно-титанових сумішей	104
2.5. Методи досліджень та піротехнічне обладнання, що моделює процеси загоряння та розвиток горіння сумішей	106
2.6. Висновки до розділу 2	114

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНІХ ТЕРМОВПЛИВІВ НА ПОВЕРХНЮ ЗРАЗКІВ СУМІШЕЙ, ЇХ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ В УМОВАХ ПОЖЕЖ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ ВИРОБІВ	116
3.1. Математичне моделювання процесу нагрівання зразків сумішей при заданих зовнішніх теплових потоках	117
3.1.1. Визначення пожежонебезпечних руйнувань зразків сумішей при перевищенні меж міцності, передчасного загоряння та переходу до вибухового горіння	123
3.2. Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату	130
3.2.1. Визначення залежностей температури продуктів згоряння сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	130
3.2.2. Визначення залежностей вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	137
3.3. Математичне моделювання процесів займання та розвитку горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів	144
3.3.1. Розкриття механізму горіння сумішей, розроблені моделі для розрахунку швидкості розвитку їх горіння	147
3.3.2. Визначення закономірностей впливу технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій на швидкість горіння сумішей, критичні діапазони їх зміни	154
3.4. Висновки до розділу 3	156

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ЗОВНІШНІХ ДІЙ НА МІЦНІСТЬ ЗРАЗКІВ СУМІШЕЙ, А ТАКОЖ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ЇХ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ	159
4.1. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на міцність зразків сумішей	160
4.2. Закономірності впливу дисперсності порошків металевого пального та параметрів навколишнього середовища на температуру займання та час загоряння їх частинок у потоці газоподібних продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача	173
4.3. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння сумішей	179
4.4. Закономірності впливу технологічних чинників на залежності швидкості розвитку процесу горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску	182
4.5. Експериментально-статистичні моделі для формування бази даних по пожежонебезпечним властивостям піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей на початковій стадії зовнішніх термодій	197
4.6. Висновки до розділу 4	204
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ	209
5.1. Розробка науково-обґрунтованого методу визначення небезпечних чинників, що призводять до вибухонебезпечного розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах пожеж	209

5.2. Використання методу для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термічних дій	221
5.3. Висновки до розділу 5.	228
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.	230
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	234
ДОДАТКИ	252
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	252
ДОДАТОК Б. Акти впровадження результатів дисертаційної роботи . . .	256

ВСТУП

З кожним роком в Україні та у світі зростає кількість пожеж та вибухів при зберіганні, транспортуванні та застосуванні піротехнічних нітратно-металевих сумішей та їх компонентів, які входять до складу піротехнічних виробів різноманітного призначення (освітлювальних, сигнальних, трасуючих, феєрверочних тощо) [19, 61, 97, 102, 108-110, 114, 116, 117, 124, 127, 129, 131, 132, 138], що призводить до руйнування об'єктів, травмування та загибелі людей, наносять значні матеріальні збитки.

В деяких випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування як компонентів, так і самих піротехнічних сумішей мають катастрофічні наслідки і навіть можуть впливати на національну безпеку цілої держави. Так, наприклад, в порту м. Бейрут (2020 р.) сталися два потужних вибухи, що створили ударну хвилю, яка повністю зруйнувала припортову інфраструктуру та будівлі і споруди на відстані 10 км. В результаті вибуху загинуло 220 людей, 6000 людей було поранено та 110 людей зникли безвісти. Причиною другого вибуху стали 2750 тон нітрату амонію, що зберігалися в порту та піддалися зовнішнім термічним впливам наслідків першого вибуху, що в свою чергу стався в результаті пожежі на складі піротехніки.

Тому практичне значення мають способи попередження виникнення вимушених пожежонебезпечних руйнувань виробів у випадку впливу зовнішніх термічних дій. При цьому вони повинні ґрунтуватися на науково-обґрунтованих методах з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій на заряди піротехнічних сумішей, перевищення яких призводить до передчасних пожежонебезпечних їх руйнувань. Для розробки таких методів необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів нагрівання зарядів піротехнічних сумішей різної геометричної форми (плоскі, циліндричні, півсферичні та інші елементи) зовнішніми тепловими потоками для різних часів їх термодії, а також

процесів загоряння та розвитку горіння зразків сумішей в умовах зовнішніх впливів (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо).

Нині дослідження щодо впливу різних технологічних параметрів (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, діаметра заряду тощо) та зовнішніх умов (температури нагріву, зовнішнього тиску тощо) на процеси загоряння та розвитку горіння нітратно-титанових сумішей, зокрема, швидкість горіння та вибухонебезпечні режими його розвитку практично відсутні.

Тому розроблення наукових положень, які встановлюють основні закономірності процесів нагрівання, загоряння та розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей, як основи для попередження виникнення пожеж у випадку зовнішніх термодій є актуальною науково-технічною задачею, рішення якої присвячена дана дисертація.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у рамках виконання науково-дослідної роботи у Черкаському інституті пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України “Розробка рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей в умовах застосування” (номер державної реєстрації 0119U002484), в якій здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей та зовнішніх умов термічної дії на них, що дозволяють створювати пожежобезпечні піротехнічні вироби на їх основі.

Завдання досліджень. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- виконати аналіз зовнішніх термодій на зразки піротехнічних сумішей та встановити можливі шляхи підвищення їх пожежної безпеки в цих умовах;

- дослідити процеси розподілу температури та термопружних напружень по товщині зарядів піротехнічних сумішей для встановлення критичних значень параметрів зовнішніх термовпливів (теплових потоків, часів дії), що призводять до утворення тріщин, відколів та інших дефектів у поверхневих шарах зарядів та, у кінцевому підсумку, до їх передчасного вибухонебезпечного займання в умовах зовнішніх впливів;
- дослідити вплив технологічних параметрів зразків сумішей та зовнішніх чинників на їх міцність та її граничні значення в умовах підвищених температур нагріву;
- визначити залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату від технологічних параметрів та зовнішніх умов;
- теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зразків сумішей, встановити механізм їх горіння, розробити математичну модель процесу розвитку горіння при зовнішніх термодіях для визначення значень технологічних параметрів їх зразків та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів горіння;
- провести експериментальні дослідження для визначення комплексного впливу дисперсності порошків титану, складу, температури та тиску навколишнього середовища на температуру займання та час згоряння їх частинок в газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів;
- експериментально встановити залежності швидкостей та вибухонебезпечних режимів горіння нітратно-титанових сумішей від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для різних значень їх технологічних параметрів;
- розробити алгоритм визначення критичних значень технологічних параметрів зразків сумішей та зовнішніх умов, перевищення яких призводить

до пожежонебезпечних руйнувань виробів та впровадити на підприємствах України.

Об'єкт дослідження - процеси займання та розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій при впливі технологічних параметрів на пожежну безпеку виробів.

Предмет дослідження - умови виникнення критичних режимів термічної дії на зразки піротехнічних нітратно-титанових сумішей, що призводять до їх загоряння та пожежонебезпечного руйнування виробів.

Методи досліджень. Для вирішення поставленої задачі використовувались сучасні методи фізико-хімічного аналізу (методи кінозйомки та мікрокінозйомки, методи рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального (МРСА) аналізів, термогравіметричні методи (ТГМ) та метод диференційного термічного аналізу (ДТА), чисельно-аналітичні методи вирішення задач нелінійної теплопровідності, а також методи математичної статистики для обробки експериментальних даних).

Випробування зразків сумішей та дослідження процесів їх спалахування, розвитку горіння та встановлення вибухонебезпечних режимів його протікання в умовах зовнішніх термодій (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски) здійснювались на стандартному піротехнічному обладнанні.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. *Вперше:*

- встановлено закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача та зовнішнього тиску на температуру продуктів згоряння сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату, що дозволяє на стадії виготовлення сумішей контролювати їх критичні значення та тим самим забезпечувати пожежонебезпечні властивості зарядів піротехнічних виробів при їх застосуванні; попереджати вибухонебезпечний розвиток їх горіння в умовах зовнішніх термодій;

- розроблено математичну модель процесу горіння ущільнених двокомпонентних сумішей титан + нітратовмісний окиснювач, яка враховує: температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей; кінетичні характеристики термічного розкладання окиснювача, спалахування та згоряння частинок порошку титану у продуктах розкладання на поверхні горіння та у зоні полум'я, а також високотемпературного окиснення порошку титану у розплаві окиснювача; термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згоряння сумішей, що дозволяє більш точно визначати вплив технологічних чинників та зовнішніх умов на швидкість розвитку процесу горіння сумішей та запобігати нестійкому та вибухонебезпечному його розвитку;
- експериментально встановлено, що збільшення температури нагріву від 300 К до 800 К та зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння сумішей у 1,3...3,5 рази та виникнення вибухонебезпечних режимів розвитку їх горіння; при цьому збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші та середнього розміру частинок металевго пального зменшують швидкість процесу горіння, стабілізуючи його, що дозволяє шляхом регулювання технологічними параметрами зарядів сумішей запобігати передчасному спалахуванню сумішей, а також нестійкому та вибухонебезпечному.

2. Уточнені, отримали подальший розвиток:

- математичні моделі зовнішнього термічного впливу на зразки сумішей шляхом врахування їх геометричної форми (плоскої, циліндричної, сферичної), а також температурних залежностей теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності), що дозволяє більш точно визначати критичні параметри зовнішніх термовпливів, та тим самим запобігати розвитку пожежовибухонебезпечного стану сумішей;
- дослідження закономірностей впливу технологічних параметрів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, природи окиснювача) та

зовнішніх чинників (температури нагріву, тиску та складу оточуючого середовища) на температуру займання та час горіння частинок металу в продуктах термічного розкладання окиснювача, що дозволяє визначати критичні діапазони зміни параметрів зовнішніх термічних впливів і технологічних параметрів зарядів сумішей і не допускати передчасних пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів.

Обґрунтування та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджується:

- використанням сучасних методів математичного та експериментально-статистичного моделювання процесів термічного впливу, займання та розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей, а також системи рівнянь термопружності, тепло- та масообміну та хімічної кінетики; методів регресійного та кореляційного аналізів, чисельно-аналітичних методів розв'язання рівнянь сучасними комп'ютерами з використанням стандартних пакетів програм;
- відповідністю сучасним уявленням про фізико-хімічні процеси, що протікають у піротехнічних сумішах при їх загорянні, а також задовільною збіжністю результатів теоретичних досліджень з експериментальними даними (відносна похибка 5...10 %);
- використанням стандартного піротехнічного обладнання та сучасних засобів вимірювальної техніки, а також широкою апробацією та практичним впровадженням результатів роботи.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці та впровадженні:

- засобів контролю та технологічних рекомендацій для зниження вірогідності пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів при зберіганні та транспортуванні з урахуванням зовнішніх термічних дій, які використовуються у роботах Департаменту по запобіганню надзвичайним ситуаціям ДСНС України при здійсненні ринкового нагляду за

піротехнічною продукцією, аналізу і відповідності технічному регламенту «Піротехнічні вироби» (акт впровадження від 21.04.2020);

– алгоритму визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей, який покладено в основу «Рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей в умовах застосування», які доповнюють нормативні документи на проектування, виготовлення, зберігання, транспортування та реалізацію серійних піротехнічних виробів (акт впровадження Державного центру сертифікації ДСНС України від 12.03.2020);

– пропозицій щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термічних дій, які використовуються УкрНДІЦЗ під час розроблення та розгляду технічних умов, регламентів, стандартів, пов'язаних з розробленням та обсягом піротехнічних виробів (зберігання, транспортування, застосування), а також будуть впроваджені під час перегляду ДСТУ 4316-2004 “Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги пожежної безпеки і методи впровадження” у рамках реалізації планів інституту зі стандартизації за своєю компетентністю (акт впровадження від 19.02.2020);

– рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки виробів на основі піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах застосування пройшли апробацію в пожежно-рятувальних підрозділах Дніпропетровської області та мають позитивний результат (акт впровадження ГУ ДСНС України у Дніпропетровській області від 26.03.2020);

– результатів досліджень з визначення критичних температур нагріву окиснювачів, які характеризують процеси початку їх розкладання з утворення токсичних газоутворюючих продуктів, його інтенсифікацію в умовах пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються порошки хімічно активних компонентів, що дозволило знизити небезпеку перетворювання

сировини, що використовується для отримання продукції, яка випускається в непридатний стан при виникненні пожежі під час зберігання або транспортування (акт впровадження ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» від 16.04.2020);

– результати експериментальних та теоретичних досліджень з визначення критичних умов експлуатації піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів мають практичне значення для технологів ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» та планується до використання після відповідної їх адаптації для попередньої оцінки пожежної безпеки та визначення граничних умов застосування готових піротехнічних виробів (ХТЦ, термобаричний вміст боєприпасів тощо) під дією аеродинамічного нагріву та змінного тиску (акт впровадження ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» від 23.04.2020);

– у використанні в навчальному процесі в Черкаському інституті пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього ступеня «бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення дисциплін «Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна безпека об'єктів підвищеної небезпеки», «Теорія розвитку та припинення горіння», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками», «Техногенна безпека об'єктів» (акт впровадження від 12.05.2020).

Особистий внесок здобувача. Основні теоретичні, розрахункові та експериментальні результати отримано здобувачем самостійно. Наукові положення, що виносяться на захист, та висновки дисертаційної роботи належать автору.

У роботах, які опубліковано у співавторстві особистий внесок здобувача полягає в наступному:

- проведено аналіз можливих термічних дій на зразки піротехнічних сумішей та сформульовано шляхи виключення їх передчасного загоряння та пожежонебезпечного руйнування [141, 142, 113];
- проведено експериментальні дослідження визначення закономірностей впливу технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, ступеня їх ущільнення та ін.) на міцність зразків сумішей та її граничні значення в умовах зовнішніх термічних впливів [62, 65, 40];
- проведено термодинамічні розрахунки залежностей температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску [38, 63, 121];
- проведено експериментальні дослідження з визначення закономірностей процесів високотемпературного окиснення, спалахування та горіння титанових порошків у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів [44, 64, 66];
- проведено експериментальні дослідження з визначення закономірностей впливу технологічних чинників зразків сумішей (коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші, дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення) та зовнішніх умов (підвищених температур нагріву та тисків) на швидкість розвитку процесу горіння, температуру продуктів згоряння та вмісту у них високотемпературного конденсату [39, 41, 43, 68, 121, 122];
- розроблено математичні моделі та методи розрахунку процесів нагрівання поверхні зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей зовнішніми тепловими джерелами для визначення їх критичних значень, що призводять до поверхневого руйнування зразків, передчасного їх займання та пожежонебезпечного руйнування виробів [40, 42, 140];
- розроблено математичну модель горіння ущільнених сумішей з порошків титану та нітратовмісних окиснювачів для визначення

закономірностей впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на стійкі вибухобезпечні режими розвитку горіння сумішей з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій [38, 67];

— розроблено алгоритм визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів для різних технологічних чинників, перевищення яких призводять до виникнення пожежонебезпечних руйнувань виробів з утворенням багаточисельних локальних пожеж [42, 43].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідались, обговорювались та отримали схвалення на науково-практичних конференціях і семінарах: VII Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 21 жовтня 2017 р.); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2018 р.); IV International Scientific Conference “High technologies. Business. Society” (Borovets, Bulgaria, 11 – 14.03.2019); IV Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 24 – 25 жовтня 2019 р.); X Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 11 – 12 квітня 2019 р.); XIV Международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых (г. Минск, 8 – 9 апреля 2020 г.); XI Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 10 квітня 2020 р.); 20-м Международном научно-техническом семинаре «Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте» (г. Тбилиси, 23-28 березня 2020 р.).

Публікації. Результати досліджень, що подані у дисертації, опубліковано у 20 наукових роботах, а саме в 11 статтях, із них 2 статті у іноземних виданнях, 7 у фахових виданнях України, 9 тез доповідей на міжнародних науково-практичних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 143 найменування, містить 256 сторінок друкованого тексту (з них 164 сторінки основного тексту), 38 таблиць, 103 рисунків, 2 додатків.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЙОГО ВИРІШЕННЯ

1.1. Аналіз пожежовибухонебезпечних уражень різних об'єктів, викликаних передчасним загорянням піротехнічних нітратно-титанових виробів при їх зберіганні та транспортуванні

Нині піротехнічні нітратно-титанові вироби загальнопромислового призначення (освітлювальні вироби, піротехнічні спалахувальні, освітлювальні засоби тощо) широко використовуються для проведення видовищних заходів, світлових та шумових ефектів, а також військової техніки спеціального призначення (елементи ракетно-космічної техніки, засоби наведення та слідкування за наземними та повітряними цілями тощо [19, 61, 95-97, 102, 108-110, 124, 129, 138]). При цьому використовувані у виробках ущільнені суміші з порошків титану та нітратовмісних окиснювачів при згоранні утворюють продукти згорання з високими температурами (до 3000...4000 K) та відносним вмістом високотемпературного конденсату (до 0,5...0,7), які генерують теплові потоки на поверхню навколишніх об'єктів порядку $2,1 \cdot 10^6 \dots 8,4 \cdot 10^6$ Вт/м², що забезпечує, як показують багаточисельні натурні випробування [59, 60, 70, 71, 107, 128], їх швидке загоряння та утворення багаточисельних осередків пожежі. Нині недостатньо уваги приділяється питанням забезпечення безпеки при зберіганні та транспортуванні піротехнічних нітратно-металевих виробів при наявності зовнішніх термодій [32, 33, 45-47, 83-85, 99, 100, 101], що часто призводить до багаточисельних пожеж та вибухів, загибелі та травмування людей, в тому числі й дітей.

Інциденти, що відбулися з виробами при їх зберіганні та транспортуванні. Найбільш характерними інцидентами за останні десятиліття в усьому світі [2, 25-27, 56, 78, 87, 99, 100, 102, 108] можуть свідчити наступні. В жовтні 1998 р. у Мексиці (м. Тултенек) сталися пожежа

та вибух на фабриці з виробництва та зберігання піротехнічних виробів, загинуло 10 людей, 30 поранено. В липні 2000 року у КНР сталися пожежа і, як наслідок, вибух при перевезенні піротехнічних виробів, загинуло 65 людей. В грудні 2005 року у Бразилії при передчасному спрацьовуванні в момент пострілу піротехнічний виріб відхилився від заданої траєкторії та впав у натовп, було травмовано 30 людей. В серпні 2009 року в Україні (пос. Яковлевка, Донецька обл.) сталися пожежа та вибух на складі піротехніки, яку мали використати під час феєрверку на честь відкриття “Донбас-Арени”. В липні 2010 року у Криму при пострілі з наземної пускової установки внаслідок передчасного спрацьовування піротехнічного виробу установку було знищено, обслуговуючий персонал отримав серйозні травми. В травні 2010 року у Нідерландах (м. Енсхеле) на складі піротехніки виникли пожежа та вибух, загинуло 22 людини, 600 людей поранено. В січні 2011 року у США на тихоокеанській військово-морській базі під час полігонних випробувань ІЧ-засобів захисту від ракет з тепловими головками самонаведення сталася катастрофа надзвукового винищувача: при пострілах з борту літака піротехнічними засобами декілька з них передчасно спрацювали у небезпечній близькості до нього, що призвело до часткового руйнування хвостової частини корпусу, ушкодження баків з паливом і, відповідно, загорання літака; при цьому пілоти встигли катапультиватися та отримали тяжкі травми, літак вартістю близько 30 млн. доларів було зруйновано. В липні 2011 року у Туркменістані (м. Абадан) сталися пожежа та вибух на складі піротехніки військової частини; при цьому пожежа сталася в результаті високої температури навколишнього середовища (зовнішня тепла дія). В квітні 2012 року у Росії (м. Чита) сталася пожежа та вибух на складі піротехніки, збитки склали 39,2 млн. рублів. В грудні 2012 року у Нігерії (м. Лагос) на складі піротехніки виникли пожежа та вибух, внаслідок чого зруйновано 9 будівель, згоріло 10 автомобілів, постраждало понад 40 людей. В грудні 2012 року в Україні (м. Маріуполь) на складі, де зберігалися

піротехнічні вироби відбулася серія пожеж та вибухів, загинула 1 людина, 14 людей травмовано, нанесено значних матеріальних збитків. В лютому 2013 року у В'єтнамі (м. Хошимін) в результаті пожежі на складі піротехніки відбувся вибух, загинуло 7 людей, повністю зруйновано 3 будівлі. В червні 2013 року в Росії (м. Новокузнецьк) на складі піротехніки відбулося займання з подальшим вибухом, загинуло 2 людини, 2 людини поранено, відбулося руйнування одноповерхової будівлі, в якій знаходився склад. В березні 2019 року стався потужний вибух в районі майстерень по виробництву піротехніки в муніципалітеті Чімальюакан, передмісті столиці Мексики. В серпні 2020 року в порту м. Бейрут (Ливан) сталися два потужних вибухи, що створили ударну хвилю, яка повністю зруйнувала припортову інфраструктуру та будівлі і споруди на відстані 10 км. В результаті вибуху загинуло 220 людей, 6000 людей було поранено та 110 людей зникли безвісти. Причиною другого вибуху стали 2750 тон нітрату амонію, що зберігалися в порту та піддалися зовнішнім термічним впливам наслідків першого вибуху, що в свою чергу стався в результаті пожежі на складі піротехніки.

Зовнішні термодії на зразки нітратно-титанових сумішей піротехнічних виробів, що призводять до їх можливих пожежонебезпечних руйнувань. Як зазначалося вище, розглядувані вироби з нітратно-титановими сумішами при їх зберіганні та транспортуванні можуть піддаватися інтенсивним зовнішнім термодіям (наприклад, в умовах пожежі на складських приміщеннях, де зберігаються вироби, або при їх транспортуванні в умовах спалахування навколишніх легкозаймистих матеріалів з високою температурою полум'я (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 - Значення температур полум'їв та ступені їх чорноти основних палих матеріалів [19, 97]

№	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: $q_w^{(1)} = 1,5 \cdot 10^5 \dots 2,3 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$.

В результаті відбувається істотний нагрів реакційноздатних до підвищених температур зразків нітратно-титанових сумішей різної геометричної форми, що призводить до їх передчасних локальних спалахувань та подальшого розвитку процесу горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (рис. 1.1). При цьому в одних випадках вироби нагріваються без видимих руйнувань, а в інших – відбуваються їх вибухонебезпечні руйнування з утворенням різних чинників пожежі (полум'я або високотемпературний струмінь продуктів згорання, дисперговані продукти - уламки металевих корпусів, розігріті частини основних зарядів виробів, іскри тощо) (рис. 1.2).

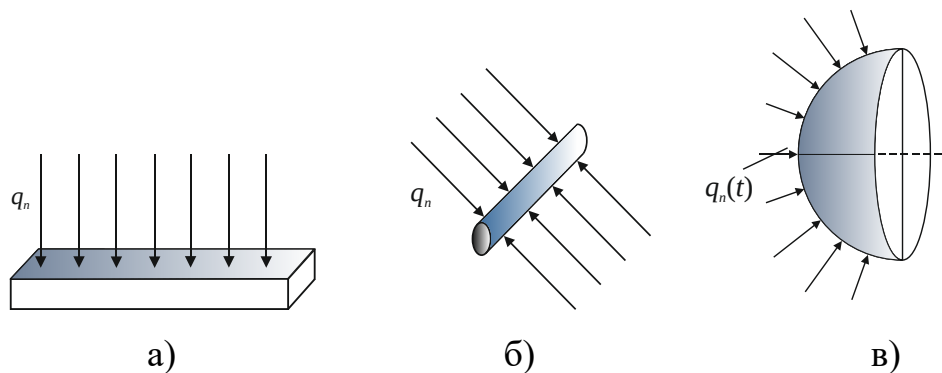


Рисунок 1.1 – Загальна схема нагріву зразків нітратно-титанових сумішей різної геометричної форми в умовах зовнішніх термічних дій при їх зберіганні або транспортуванні: а) – плоскі зразки сумішей; б), в) – циліндричні зразки сумішей

Тому на стадії проектування та розробки нітратно-титанових виробів необхідно вміти визначати критичні режими їх нагріву в умовах інтенсивних термодій, перевищення яких призводить до займання зразків сумішей, прискорення процесу їх горіння при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках, що призводить до передчасного спрацювання піротехнічних виробів та пожежонебезпечних їх руйнувань для навколишніх об'єктів (різні будови, легкозаймисті матеріали тощо). Для цього необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагріву, загорання та розвитку горіння ущільнених нітратно-титанових сумішей з визначенням їх вибухонебезпечних режимів протікання при різних зовнішніх умовах. Дослідженнями процесів загорання та розвитку горіння різноманітних систем, в тому числі піротехнічних сумішей різноманітного призначення, займались багато науковців: В.А. Ващенко, А.С. Беліков, Л.Я. Кашпоров, О.В. Кириченко, В.М. Марич, А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, Н.А. Силін, Ю.В. Фролов, Є.С. Шахіджанов, А.А. Шидловський та ін. [19, 51, 57-61, 75, 80-82, 92, 97, 107]. Нижче наводяться результати систематизації та аналізу даних щодо термічного

розкладання нітратновмісних окиснювачів при підвищених температур нагріву, високотемпературному окисненні, спалахуванні і горінні частинок порошку титану в активних газоутворюваних продуктах розкладання окиснювачів, а також про процеси горіння металізованих конденсованих систем, до яких відносяться розглядувані піротехнічні суміші [1-12, 15-21, 28-30, 34-37, 49, 52, 53, 57, 61, 74-80, 86-91, 93-98, 103-106, 111, 112, 115, 118-120, 123, 124, 125, 126, 130, 133-137, 139, 143], сукупність яких являє собою одну з складових частин бази даних при прогнозуванні пожежонебезпечних властивостей нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термодій.

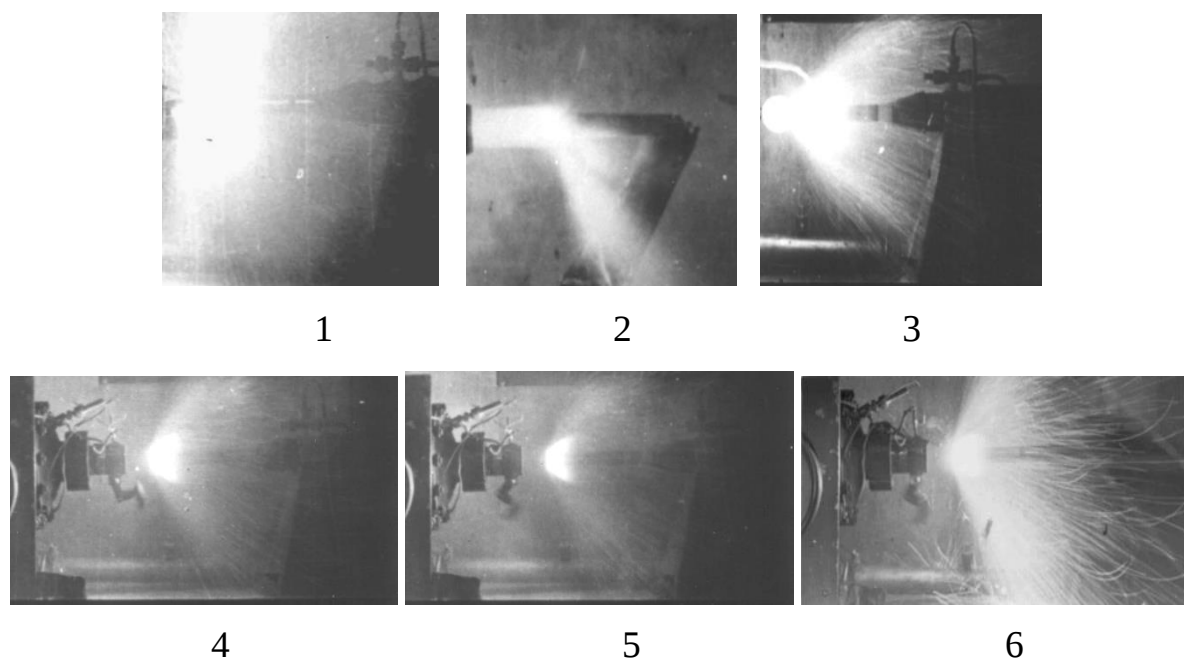


Рисунок 1.2 Кінокадри загальної картини вимушених пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах інтенсивних зовнішніх термодій на їх поверхні, отриманих на наведеному нижче піротехнічному обладнанні (використовувався ПЧ-нагрів виробів кварцовими лампами типу КГМ – 220 – 1000 – 1 з застосуванням керованих термодатчиків РИФ – 101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К [19]; вироби споряджались зразками сумішей з різними співвідношеннями компонентів, їх дисперсностями та коефіцієнтами ущільнення)

Поведінка компонентів нітратно-металевих джерел запалювання при підвищених температурах нагріву. Для прогнозування умов передчасного спрацьовування нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термодій необхідно, в першу чергу, мати дані про поведінку компонентів сумішей при підвищених температурах нагріву: дані про закономірності процесів термічного розкладання окиснювачів, а також дані про окислення та займання частинок металів у їх газоподібних продуктах розкладання. В теперішній час ці дані знаходяться у багатьох довідниках, монографіях, наукових статтях та наукових працях, що ускладнює їх оперативне використання в якості керованої бази даних.

Загальні закономірності термічного розкладання нітратів. Нітрати металів за характером термічного розкладання розділяють на три основні групи, хоча не існує єдиної думки про механізм їх термічного розкладання.

До першої групи відносяться нітрати лужних металів, що розкладаються при нагріванні вище температури плавлення (518...873 K) до нітритів з виділенням кисню по реакції типу:



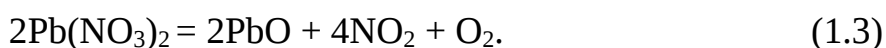
При більш високих температурах (733...873 K) процес розкладання, крім зазначеної стадії, включає також стадію розкладання нітриту:



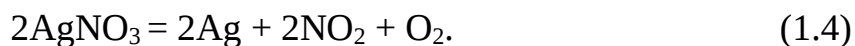
При температурах порядку 873...1073 K спостерігається виділення бурої пари оксидів азоту, а при подальшому підвищенні температури – розкладання оксиду металу.

До другої групи відносяться нітрати металів, що стоять у ряді напруг лівіше міді: Mg, Al, Mn, Cr, Co, Ni, Ba, Pb, Bi, Sr та інші.

У нітратів цих металів перша стадія розкладання протікає з утворенням оксидів (у лужноземельних металів можуть бути виділені нітрити в якості проміжних продуктів):



До третьої групи відносяться нітрати металів, що стоять у ряді напруг правіше міді, тобто нітрати благородних металів. Оскільки оксиди благородних металів нестійкі, то при розкладанні цих нітратів відбувається виділення вільного металу:



Реакції розкладання усіх металічних нітратів ендотермічні, але протікають вони достатньо енергійно. Реакція розкладання нітрату амонію є екзотермічною.

Питанню термічного розкладання нітратів присвячено багато літератури. Систематизоване вивчення піролізу нітратів вперше було зроблено М. Освальдом. Подальші численні роботи присвячені окремим питанням термічного розкладання чистих нітратів або нітратів з добавками.

З використанням методу ДТА досліджувалося термічне розкладання хімічно чистих порошкоподібних (50...150 мкм) нітратів металів, що входять до I та II групи періодичної системи елементів, а також нітрату амонію у повітрі. Явища, що супроводжують розкладання, наведені у табл. 1.2.

Усі нітрати лужних металів, за виключенням LiNO_3 , при нагріванні зазнають поліморфні перетворення. Початок їх розкладання спостерігається при нагріванні вище температури плавлення на 100...300 K, про що свідчить

виділення бульбашок з розплаву. Виділення нітрозних парів, що є продуктами розкладання нітритів, починається при температурах, що на 200...350 К перевищують температуру початку розкладання.

Нітрати лужноземельних металів, на відміну від солей лужних металів, поліморфних перетворень не зазнають. Цікавою характерною особливістю нітратів лужноземельних металів є величина ендотермічного спаду, що супроводжує швидке виділення нітрозних парів.

Кінетика ізотермічного розкладання нітратів та нітритів лужних металів на повітрі досліджувалася за допомогою відбору проб розплаву та подальшого їх аналізу колориметричним та перманганатометричним методами, а також за допомогою аналізу газоподібних продуктів розкладання. Було встановлено, що на термічну стійкість нітратів сильно впливають поляризаційні явища.

Підвищення температури плавлення та температури розкладання у нітратів лужних та лужноземельних металів спостерігається при збільшенні радіуса катіона (табл. 1.3). Це пояснюється поляризуючою дією катіону, який є елементарним каталізатором, що прискорює розпад термічно нестійкого аніона. Каталізуючий вплив катіонів з заповненими електронними оболонками знаходиться у відповідності з величиною їх електростатичного поля, яка виражається відношенням формального заряду катіону до його радіусу (e/r). Із збільшенням радіуса катіона зменшується потенціал створеного їм поля, що веде до підвищення стійкості розплавів.

Таблиця 1.2 – Явища, що супроводжують розкладання нітратів

З'єднання	$T_{пл}, K$	Явища розкладання
$LiNO_3$	525	SB-365, RB-477, SN-612, RN-635
$NaNO_3$	577	SB-520, RB-612, SN-710, RN-753, VN-777
KNO_3	605	SB-628, RB-642, SN-805
$RbNO_3$	567	SB-609, RB-642, VB-881
$CsNO_3$	677	SB-531, RB-655, VB-850, SN-849
$AgNO_3$	487	RB-805, RN-469
$Ca(NO_3)_2$	823	RB-581, RN-612
$Sr(NO_3)_2$	891	VB-672, SN-635, RN-715
$Ba(NO_3)_2$	861	SB-605, SN-661, RN-692

Примітки. Гідрати піддавалися розкладанню без попередньої сушки; решта нітратів висушувалася при 383 K, $Ca(NO_3)_2$ сушився при 423 K. За температуру плавлення для гідратів приймалася температура розчинення у власній гідратній воді. При цьому SB – легке кипіння; RB – швидке кипіння; VB – бурне кипіння; SN – початок виділення нітрозних коричневих парів; RN – швидке виділення нітрозних парів; VN – бурне виділення нітрозних парів.

Питомий заряд катіона (відношення заряду до маси e/m) зменшується також від Li до Cs; це відношення, на відміну від e/r , не змінюється при хімічних реакціях та може служити для оцінки густини силового поля та деформуючої дії катіона.

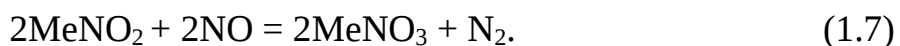
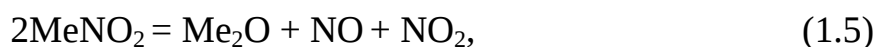
В якості величини, що характеризує поляризаційну здатність катіона, використовують також величину його іонізаційного потенціалу (табл. 1.3).

Експерименти з розкладання нітритів лужних металів показали, що при низьких температурах (573...673 K) криві “концентрація вихідного нітриту – час” внаслідок малої швидкості реакції розкладання лежать на вісі абсцис. Аналіз показує відсутність слідів оксидів у розплаві. При 773...873 K криві мають інший вигляд: плавно зменшується концентрація нітритів в залежності від часу та збільшується кількість оксиду. Однак кількість оксиду менше, ніж його повинно бути, виходячи з стехіометрії реакції розкладання.

Таблиця 1.3 – Термічна стійкість нітратів в залежності від властивостей катіона

Соль	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
Радіус катіона, 10 ⁻¹⁰ м	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	0,78	1,06	1,27	1,43
Потенціал іонізації, еВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,90	7,64; 15,0	6,1; 11,9	5,69; 11,0	5,21; 10,0
$T_{пл}$, К	527	581	610	583	687	–	838	843	865
$T_{пл}$, К	703	783	803	785	828	523...673	838	873	861

Максимальна швидкість дисоціації при однаковій температурі знижується від LiNO₃ до CsNO₃; енергія активації реакції розкладання зростає у той самій послідовності. Механізм розкладання нітритів описується реакціями:



При цьому у зв'язку з тим, що нітрат натрію найбільш широко використовується у якості окиснювача у піротехнічних сумішах, він є об'єктом численних та вельми різносторонніх досліджень як за умовами проведення, так й за методами реєстрації. Найбільш докладно систематизовано результати досліджень термічного розкладання нітрату натрію у ізотермічних та неізотермічних умовах у інертному та активному газоподібних середовищах у роботах [18, 19, 57-59, 61, 96, 97, 108-110].

Встановлено, що термічне розкладання нітрату натрію в умовах неізотермічного нагріву як у інертних, так й у окислювальних середовищах починається при температурі, що перевищує точку плавлення.

Швидкість та температура початку розкладання NaNO_3 зростають по мірі збільшення швидкості нагріву та залежать від зовнішніх умов (реакційного об'єму, матеріалу тигля тощо).

Основні реакції, що визначають розкладання NaNO_2 , залежать від температурного діапазону та реакційного об'єму. Повне розкладання закінчується дисоціацією Na_2O .

Окиснення, займання та горіння титану. При температурах, властивих конденсованій фазі піротехнічних сумішей, основними активними газоподібними продуктами термічного розкладання нітрату натрію та O_2 та N_2 . Тому нижче розглядаються результати досліджень процесів окиснення розглянутого металу при підвищених температурах нагріву, подальшого їх займання та горіння у вказаних газоподібних продуктів, 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 %).

Окиснення титану. Окиснення титану – вельми складний та, незважаючи на великий об'єм проведених досліджень, все ще недостатньо вивчений процес. Складність процесу окиснення обумовлена розчиненням кисню у титані, що йде паралельно з утворенням окалини, та утворенням на поверхні різних, у тому числі нестабільних, фаз.

Закони окиснення титана відрізняються великою різноманітністю; кінетичні константи у сильному ступені залежать як від температури та характеру середовища, так й від чистоти металу, попередньої механічної та термічної обробки зразка, ряду інших факторів. Внаслідок цього результати по окисненню титану, отримані різними дослідниками, сильно відрізняються.

Окиснення у середовищі кисню та повітря. Багаточисельними дослідженнями встановлено, що окиснення титану при низьких температурах (473...623 K) підпорядковується логарифмічному закону, але сам механізм окиснення досконально не з'ясований. Скоріше за все, у цьому

температурному діапазоні домінуюча роль належить процесу утворення оксидної плівки; розчинення кисню у металі незначне.

При температурах 673...873 К відбувається перехід від логарифмічного закону окиснення до параболічного або, за даними деяких авторів, до кубічного закону. У цій перехідній області помітну роль починає грати розчинення кисню. На рис. 1.3 показано ізоТЕРМИ окиснення титану при 523...873 К.

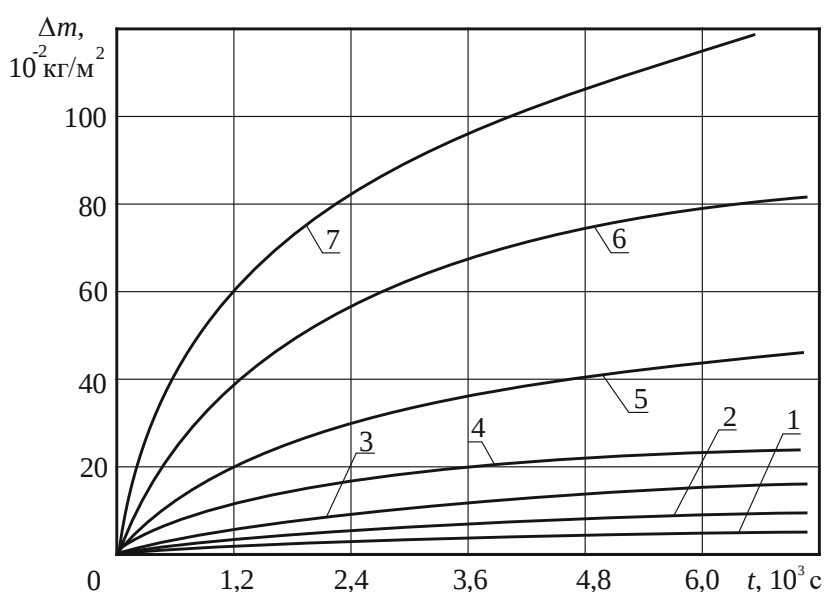


Рисунок 1.3 – Ізотермічні криві окиснення титану при температурах 523...873 К: 1 – 523 К; 2 – 573 К; 3 – 673 К; 4 – 723 К; 5 – 773 К; 6 – 823 К; 7 – 873 К

Значення коефіцієнта дифузії D ($\text{м}^2/\text{с}$) складають: для α -титану $D = 1,8 \cdot 10^{-7} \exp(-35900/T)$; для β -титану при 1273...1473 К $D = 0,083 \cdot 10^{-4} \exp(-31200/T)$. За іншими даними, при тих самих температурах $D = 1,6 \cdot 10^{-4} \exp(-48200/T)$. Частка розчиненого у металі кисню при температурах 673...873 К точно не встановлена. У цій температурній області відхилення від параболічного закону окиснення йодидного титану спостерігається тільки у початковий період; далі

окиснення стає параболічним з константами: $K_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}$; $Q = 122767 \text{ Дж/моль}$. Оксидна плівка при цьому складається з рутилу, що підтверджується електронографічними дослідженнями.

При температурах 873...1273 К виконується тільки параболічний закон окиснення (рис. 1.4). Разом з утворенням оксидної плівки у цій області йде інтенсивне розчинення кисню у поверхневих шарах металу. Дослідження мікротвердості металу по глибині показують, що частка та межа концентрація розчиненого у металі кисню залежить від температури та часу окиснення. Наприклад, при 1173 К на початковій стадії окиснення 80 % реагуючого кисню розчиняється у металі. Відомі також інші дані, наприклад, 30 % при 1273 К та 45 % при 1223 К. Різниця є наслідком впливу домішок, термообробки тощо.

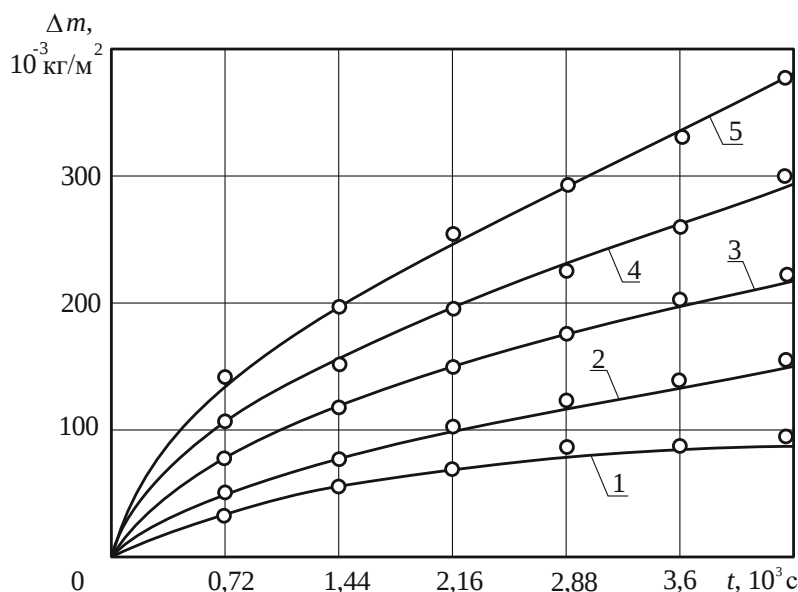


Рисунок 1.4 – Окиснення титану при температурах 1073...1198 К: 1 – 1073 К; 2 – 1123 К; 3 – 1148 К; 4 – 1173 К; 5 – 1198 К

На рис. 1.5 наведено залежності константи параболічного закону окиснення в діапазоні 873...1273 К від температури, отримані за результатами експериментальних досліджень. Енергія активації дорівнює приблизно

209,5...230,4 кДж/моль при $T > 1023$ К; при більш низьких температурах її значення дещо менше.

У той же час є твердження про існування при температурах вище 923 К лінійного закону окиснення. Так, при окисненні магнієтермічного титану в діапазоні 923...1103 К мав місце лінійний закон окиснення з константами: $K_0 = 4 \cdot 10^3$ кг·м⁻²·с⁻¹ та $Q = 196930$ Дж/моль; в діапазоні 1103...1223 К – лінійний закон з константами $K_0 = 50$ кг·м⁻²·с⁻¹ та $Q = 167600$ Дж/моль. При цьому злами на кривих окиснення пояснюються поліморфним перетворенням α -Ті у β -Ті. Зміщення точки перетворення з 1155 К до 1103 К пояснюється впливом домішки заліза, що присутнє завжди у магнієтермічному титані.

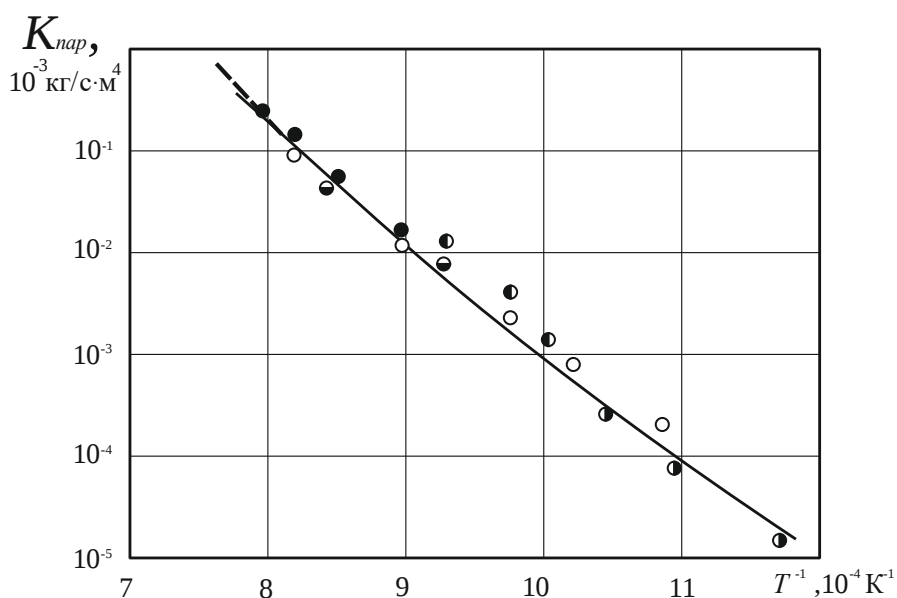


Рисунок 1.5 – Константа швидкості параболічного закону окиснення титану у функції зворотної температури

Підвищення швидкості окиснення в інтервалі температур 1123...1273 К відмічається у багатьох дослідженнях, незалежно від того, які форми законів окиснення при цьому спостерігаються, що пояснюється перетворенням α -Ті у β -Ті. При вказаному переході кристалічна решітка розпушується,

послаблюються міжатомні зв'язки, що призводить до підвищення рухливості атомів. Розчинність кисню у титані зростає, зростає й швидкість окиснення.

Але ця точка зору присутня не у всіх дослідженнях: по-перше, показано, що зростання плівки, по крайній мірі, її зовнішнього шару, може бути викликане дифузією іонів кисню по вільним аніонним вузлам, а по-друге, встановлено, що на першій стадії процесу окиснення при температурах вище 923 К може утворитися зчеплена з металом тонка оксидна плівка, крізь яку завдяки існуванню аніонних вакансій дифундує кисень; при цьому реакція окиснення розвивається на межі метал – оксид. Цей період відповідає параболічному закону зростання плівки, він продовжується доки плівка не досягне певної товщини (порядку 6,5 мкм). Після досягнення вказаної товщини плівка сколюється та стає пористою, що полегшує доступ кисню до поверхні металу. Це означає, що відбувається перехід на стадію лінійного закону окиснення. Оксидний шар складається з рутилу TiO_2 , а підокислений шар зразка являє собою твердий розчин кисню у титані.

Вище температури 1273 К відбувається втрата оксидом захисних властивостей та спостерігається лінійний закон окиснення. Це відбувається при досягненні загального збільшення маси до $(3...5) \cdot 10^{-2}$ кг/м² (рис. 1.6). Зміна кінетики реакції супроводжується зростанням швидкості окиснення. Крім цього, зміна захисних властивостей плівки пов'язана з досягненням деякої “критичної товщини”.

Причини зникнення захисних властивостей оксидної плівки остаточно не встановлені. Існує припущення, що це пов'язано з кількістю розчиненого у металі кисню та градієнтом його концентрації. Зміна періодів решітки твердих розчинів титан – кисень на поверхні розділу між оксидом та металом після окиснення при 1173 К показало, що концентрація кисню у зовнішньому шарі металу прямує до деякого граничного значення, що відповідає $\text{TiO}_{0,35}$. При такій концентрації кисню період решітки твердих розчинів системи титан – кисень зазнає різких змін. Подальше розчинення кисню понад складу

$\text{TiO}_{0,35}$ у металі здатне призвести до виникнення великих напружень та деформацій, що призводять до розтріскування зовнішнього шару металу та подальшого швидкого окиснення шару, що розтріскався.

Після тривалого лінійного окиснення при температурах вище 1173... 1273 К швидкість окиснення починає знову зменшуватися з часом. Тривалість стадії лінійного окиснення тим менше, чим вище температура, причому, при 1473 К стадія лінійного окиснення не виявляється взагалі. Це пояснюється дифузією газоподібного кисню крізь окалину, яка лімітує швидкість окиснення.

Запропонована модель дифузії кисню крізь пару оксидної плівки, що створена гвинтовими дислокаціями; при цьому стверджується, що підвищення дифузійного опору оксидної плівки пов'язане зі спіканням та укрупненням зерен у оксиді, що йдуть від зовнішньої поверхні оксидної плівки.

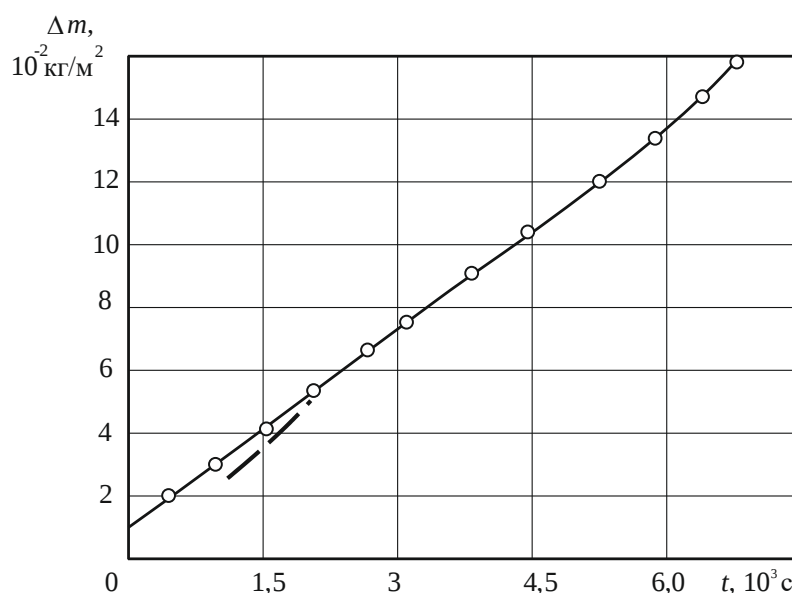


Рисунок 1.6 – Зміна збільшення маси титану при його окисненні при температурі 1273 К

При окисненні титану у середовищі кисню при $T < 1273$ К окалина складається виключно з рутилу TiO_2 . При більш високій температурі

(порядку 1473 K) спостерігалось утворення TiO та Ti_2O_3 . Низькі оксиди можуть утворюватися на повітрі, у присутності пари води.

При окисненні магнієтермічного титану на повітрі до 1123 K окиснення підпорядковується параболічному закону; вище 1323 K – том ж закону, але з більш високою константою швидкості. Між 1123 K та 1323 K лежить перехідна область.

У низькотемпературній області оксидна плівка мала структуру рутилу; у високотемпературній (вище 1323 K) – плівка була багат шаровою. Зовнішній товстий шар, згідно даним рентгеноструктурного аналізу складався з рутилу; під ним знаходився тонкий шар Ti_2O_3 ; далі розташувалися тонкі шари, що містять або TiO , або схожий за структурою TiN .

При дослідженнях процесу окиснення титану у пароповітряному середовищі в інтервалі температур 873...1273 K за допомогою рентгенівського аналізу у оксидній плівці знайдено тільки рутил. У початковій стадії окиснення (до 10 хв. при 1273 K) воно протікало у відповідності з лінійним законом, далі – з параболічним законом. На поверхні окалини знайдені кристали знов утвореного шару рутилу.

Наявність текстури знов утвореного оксиду на межі оксид – газ знайдено також електронографічним методом при окисненні у повітрі при 1123 K, а у парі води – при 923 K та 1123 K.

На підставі цих результатів робиться висновок, що до 1173 K окиснення йде, головним чином, за рахунок дифузії кисню у метал, причому реакція окиснення йде на межі метал – оксид. Вище 1173 K цей процес йде шляхом зустрічної дифузії титану та кисню, причому при температурі порядку 1473 K роль дифузії титану у зростанні плівки збільшується.

Взаємодія титану з азотом. Азот, як й кисень, у великих кількостях розчиняється у α -модифікації титану, що робить цю модифікацію вельми крихкою. Нітрид TiN має кубічну гранецентровану решітку типу NaCl з $a =$

$4,24 \cdot 10^{-10}$ м та широку область гомогенності завдяки виникненню великої концентрації вакансій.

При температурі до 1123 К шар нітриду на поверхні металу не виявляється, а якщо він й утворюється, то швидко розчиняється у металі.

При температурах 1073...1273 К з'являється тонкий нітридний шар. Цей шар оберігає метал від окиснення, оскільки оксиди титану більш стабільні, ніж нітрид титану.

Встановлено, що нітридний шар починає утворюватися приблизно у діапазоні температур 973...1373 К. Реакція титану з азотом протікає значно повільніше, ніж з киснем. Йодидний титан реагує при 873 К майже вдвічі повільніше, ніж технічний. Встановлено, що внаслідок утворення нітридної плівки тиск газу не впливає на розчинність азоту у титані.

У інтервалі 823...1123 К взаємодія титану (що містить 0,77 ваг. % вуглецю) з азотом підпорядковується параболічному закону з константою $K_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ з теплою $Q = 152,1 \text{ кДж/моль}$.

Ізотермічні криві поглинання титаном азоту представлено на рис. 1.7.

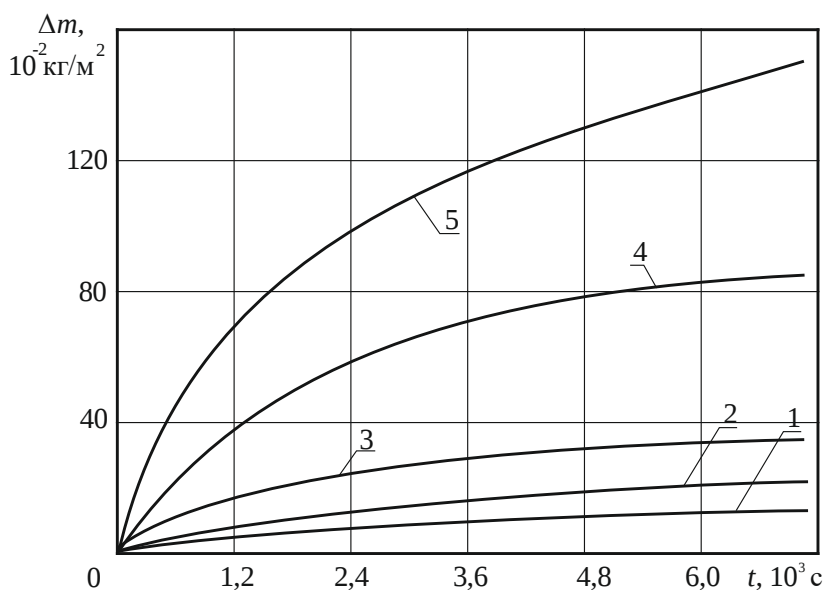


Рисунок 1.7 – Криві поглинання титаном азоту при температурах 823...1123 К: 1 – 823 К; 2 – 873 К; 3 – 973 К; 4 – 1073 К; 5 – 1123 К.

Спалахування титану. Титан відноситься до металів, які найбільш легко спалахують. Це пояснюється його високою спорідненістю до кисню (теплота утворення оксиду більше 922 кДж/моль).

Спалахування титану у вигляді прутків та злитків спостерігається вже при кімнатній температурі, якщо свіжа, очищена від оксиду поверхня піддавалася дії кисню. Наприклад, при розриві титанових зразків на спеціальній установці у середовищі кисню самоспалахування в умовах кімнатної температури відбувається при тиску $2,41 \cdot 10^6$ Па.

З підвищенням температури середовища мінімальний тиск кисню, необхідний для самоспалахування, зменшується й складає $14,48 \cdot 10^5$ Па при 573 К, $10,33 \cdot 10^5$ Па при 773 К та $0,52 \cdot 10^5$ Па при 1273 К.

При обдуві зразка газовим потоком спалахування значно полегшується внаслідок інтенсифікації теплообміну. Наприклад, лист титанової фольги товщиною 0,0075 мм спалахує при кімнатній температурі при тиску кисню $3,45 \cdot 10^5$ Па.

У кісневовмісних газових сумішах спалахування металу визначається парціальним тиском кисню в них.

Встановлено, що спалахування титанових стрижнів при розриві (температура при цьому складала 396 К, тиск кисню – приблизно $7,1 \cdot 10^5$ Па, або кімнатна температура та тиск кисню $5,3 \cdot 10^5$ Па).

Титанові трубки довжиною 10,16 см, діаметром 0,95...1,27 см та товщиною стінки 0,25...0,89 мм, що нагріваються електричним струмом у атмосфері кисню при тиску $20,6 \cdot 10^5$ Па спалахували при 1255 К.

Самоспалахування титану у твердій фазі (нижче температури плавлення) спостерігається при нагріванні у атмосфері кисню, а при горінні – має місце швидке плавлення металу.

Крім кисню титан може спалахувати також у середовищі вуглекислого газу та азоту. Так, у атмосфері CO_2 вказані вище титанові трубки спалахували при температурі на 135 К нижче температури плавлення металу.

При цьому, температура спалахування титану у атмосфері CO_2 складала 943 К, у атмосфері азоту – 1103 К. Крім складу навколишнього середовища температура спалахування T_i залежить від геометричних розмірів зразка. Так, масивні зразки титану на повітрі спалахували при 973...1073 К, а у порошкоподібній формі – при 523 К.

При окисненні порошку у шарі (аерогель) швидкість тепловиділення пропорційна його питомій поверхні. Тому із зменшенням розмірів частинок температура самоспалахування знижується (табл. 1.4).

Займистість сукупності частинок у вигляді аерозолі залежить від концентрації частинок та питомої поверхні.

За результатами обробки багаточисельних експериментальних даних отримані емпіричні рівняння, що зв'язують ці параметри з температурою самоспалахування T_{cn} та нижньою концентраційною межею спалахування (НКМС):

$$T_{cn} = 1126 - 0,21 \cdot 10^{-3} \cdot S_{num} \text{ (м}^2\text{/кг)}, \quad (1.9)$$

$$T_{cn} = 949 - 0,73 \cdot 10^3 \cdot W \text{ (кг/м}^3\text{)}, \quad (1.10)$$

$$\text{НКМС} = 0,37 T_{cn} - 109. \quad (1.11)$$

Таблиця 1.4 – Вплив дисперсності на температуру самоспалахування шару порошку титану у середовищі повітря

Розмір частинок, мкм	53... 75	75... 105	105... 150	150... 210	210... 300	300... 420	420... 600	600... 850	850... 1700	1700
Температура сапоспалахування, К	833	858	893	923	943	978	993	1023	1108	1273

При дослідженнях займистості сплавів титану знаходиться зв'язок між температурою спалахування та температурою його плавлення (лінією ліквідусу на діаграмі стану).

Температура спалахування суміші порошків титану та марганцю, а також титану та кремнію при вмісті марганцю або кремнію у кількості до 60...80 % близька до температури спалахування чистого титану. При більш високому вмісті пасивних порошків температура самоспалахування наближається за своїм значенням до температури спалахування останніх.

Температура спалахування окремих частинок титану у повітрі складає величину 873 К.

Для невеликих частинок діаметром 12...40 мкм час індукції різко зростає із збільшенням маси частинки; для більш крупних частинок час індукції залежить від маси частинки слабо (табл. 1.5).

Час індукції при спалахуванні частинок титану менше, ніж частинок Al, Mg та сплаву Al – Mg тих же розмірів. Так, при $T = 2800$ К (середовище $\text{CO} + 0,77\text{O}_2$) та розмірі частинок 53...66 мкм час індукції частинок Ti складав усього 0,9 мс, в той же час у частинок Al він дорівнював 1,8 мс, сплаву 30 % Mg + 70 % Al – 3,4 мс, Al – 5,9 мс.

Таблиця 1.5 – Характеристики спалахування та горіння одиночних частинок титану у потоці нагрітого повітря при атмосферному тиску

Характерний “радіус” частинки, мкм	Характерна маса частинки, 10^{-9} кг	Діапазон зміни температури повітря за час спалахування частинки, К	Час індукції τ_{cn} , мс	Діапазон зміни температури повітря за час горіння частинки, К	Час горіння частинки τ_z , мс
127	38	1033...953	40	953...863	55
		1173...1103	24	1103...973	42
		1233...1173	12	1173...1053	30

74	8	1033...973	31	973...893	43
		1173...1113	19	1113...1013	31
		1233...1193	10	1193...1103	22
40	1,2	1033...983	23	983...923	32
		1173...1113	17	1113...943	24
		1233...1193	8	1193...1123	15
22	0,2	1033...993	15	993...963	16
		1073...1123	12	1123...1083	12
		1233...1193	7	1193...1123	9
12	0,03	1023...933	13,6	933...893	12
		1033...1003	9	1003...983	9,3
		1093...1013	11	1013...993	9,6
		1173...1043	6	1143...1113	7,5
		1143...1073	8	1073...1053	7,8
		1213...1133	6	1133...1113	7,2
		1223...1183	4	1183...1163	6,3
		1233...1213	3	1213...1183	4,7

Горіння титану. У відповідності з відомою класифікацією Гордона та Бржустовського-Гласмена титан відноситься до нелетких металів з розчинним оксидом, для яких характерно поверхнєве горіння.

Тиск насиченої пари титану при температурі горіння вельми малий (11,2 Па), що є дуже важною основою для припущення про поверхневий характер горіння.

Відмічається також, що титанові частинки у полум'ї бунзеновської горілки горять повільно, прогресивно збільшують яскравість та, нарешті, вибухають з характерним “зіркоподібним” спалахом.

Яркі, виразно видимі треки при горінні частинок титану закінчуються подрібненням частинок та розбризкуванням металу при догоранні. Температура полум'я – порядку 2723 К (температура плавлення TiO_2 – ≈ 2113 К).

У продуктах згорання Ti знайдено рутил та невелику кількість анатазу.

Були проведені багаточисельні дослідження титанових дротинок, які підвішувалися вертикально та спалахували з нижнього краю. При горінні

утворювалися краплі розплаву, що являє собою суміш металу та оксиду. Ці краплі збільшувалися періодично у розмірі, зривалися з дротинки, таким чином переміщення зони горіння вздовж дротинки мало переривчастий характер.

При горінні дротинок спостерігалось вельми мала кількість димових частинок оксиду, що підтверджує поверхневий характер горіння розплавленого металу.

Залежність швидкості розповсюдження зони горіння вздовж дротинки від концентрації кисню представлено на рис. 1.8, а залежність температури зони горіння, яка виміряна фотоелектричним методом, від тиску кисню – на рис. 1.9. Колір продуктів згорання вказував на те, що окислення титану при горінні відбувалося не повністю до двооксиду.

Було досліджено горіння порошку титану у вигляді несферичних частинок розміром 12...127 мкм та масою $0,03 \cdot 10^{-9}$... $38 \cdot 10^{-9}$ кг у повітрі.

Дослідження показали, що швидкість горіння титанових частинок не підпорядковується відомому закону Срезневського, згідно з яким зміна поверхні частинки, що горить, або краплі пального у часі є величиною сталою ($\frac{dS}{dt} = const$). В інтервалі температур 623...1473 К залежність часу повного згорання частинок титану та періоду індукції від температури підпорядковується, як встановлено, лінійному закону. Час повного згорання частинки змінюється повільніше з температурою, ніж період індукції (табл. 1.2).

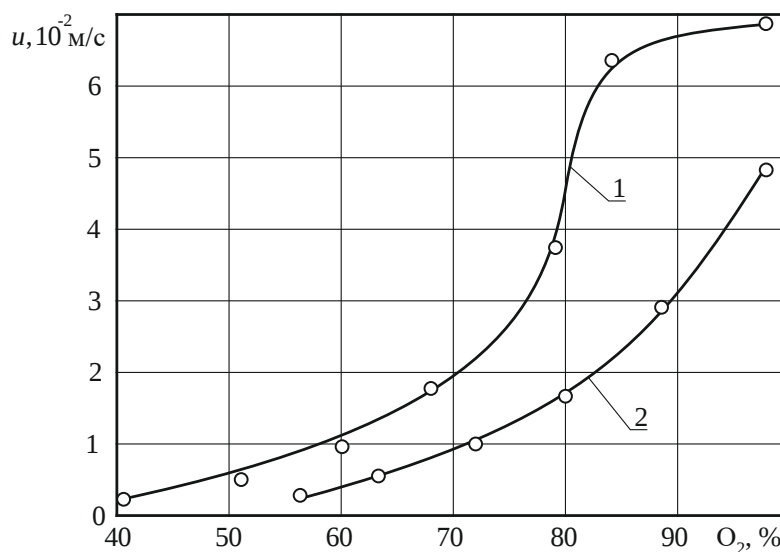


Рисунок 1.8 – Залежність швидкості розповсюдження зони горіння вздовж дротинки титана від вмісту кисню у суміші кисень – азот при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па: 1 – діаметр дротинки 0,5 мм; 2 – діаметр дротинки 1 мм

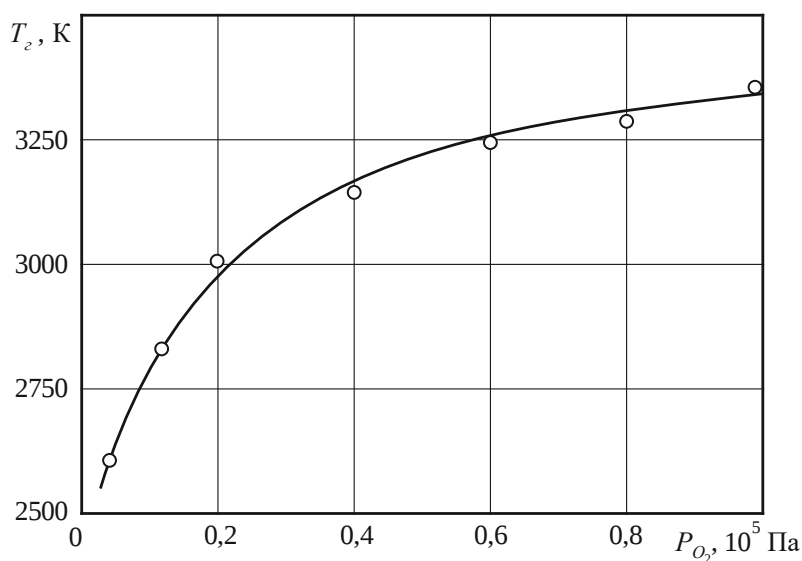


Рисунок 1.9 – Температура зони горіння дротинок в залежності від тиску кисню

Таким чином, інформація про горіння та спалахування титану вельми мізерна та не дає можливості представити повну фізичну картину його

спалахування та горіння. Тому необхідні більш докладні дослідження, результати яких дозволили б побудувати фізичну модель горіння титану.

1.2 Огляд теоретичних методів розрахунку пожежовибухонебезпечних характеристик процесу горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей

Теоретичні методи розрахунку основних пожежовибухонебезпечних характеристик процесу горіння конденсованих сумішей металічних пальних з різними окиснювачами (металізовані конденсовані суміші (МКС)), до яких належать температура продуктів згорання та вміст у них високотемпературного конденсату, а також швидкість розвитку горіння, знаходять широке застосування у практиці проектування розглядуваних піротехнічних нітратно-титанових виробів [1, 9, 15, 19, 21, 35, 36, 49, 51, 57, 58, 61, 75, 81, 86, 97, 107, 111, 112]. При цьому по вмісту металевого пального МКС діляться на суміші з невеликим його вмістом (до 15...20 %), до яких відносяться, в основному, тверді металізовані ракетні палива (ТМРП), та на суміші з великим вмістом металу (до 60...70 %) – це різноманітні піротехнічні суміші, включаючи розглядувані нітратно-титанові суміші [9, 18, 19, 36, 49, 57, 60, 61, 97, 107, 109].

Термодинамічні методи розрахунку температури продуктів згорання піротехнічних сумішей та вмісту у них високотемпературного конденсату. Слід відмітити, що розрахунки температури та складу продуктів згорання МКС є виключно складною задачею внаслідок зміни хімічного складу газової фази, що обумовлено горінням та випаровуванням частинок металу, багатостадійністю процесу горіння тощо. Для зазначених розрахунків необхідні дані про індивідуальні властивості речовин у вихідному стані, механізми та швидкості хімічних реакцій, які не для усіх речовин відомі в теперішній час. Крім цього, високі температури горіння та хімічна активність

продуктів згорання ускладнюють безпосереднє вимірювання. Тому термодинамічні методи, які ідеалізують процес горіння, є основним засобом отримання інформації про температуру та склад продуктів згорання різних МКС. При цьому найбільш успішно термодинамічні методи були використані для розрахунку температури та складу продуктів згорання ТМРП, оскільки вони добре вивчені та широко апробовані на практиці [69, 97]. Однак практичне використання цих методів для піротехнічних сумішей з великим вмістом металевого пального показало, що вони є достатньо неточними (порівняння результатів розрахунків з окремими експериментальними даними показує, що відмінність між ними може досягати до 40...50 %). Це пов'язано з тим, що розглядувані піротехнічні суміші відрізняються від твердих палив високим вмістом металічного пального (до 50...60 %), що призводить до суттєвої фазової нерівноважності продуктів згорання. В роботах [17, 19, 60, 61] цей факт було враховано в методах термодинамічних розрахунків, що дозволило знизити відносну похибку до 8...10 %.

Теоретичні методи визначення швидкості розповсюдження процесу горіння піротехнічних сумішей. Одним з важливих параметрів, що характеризують пожежовибухонебезпечні властивості піротехнічних нітратно-титанових виробів при їх передчасному спрацьовуванні (наприклад, в умовах пожежі у складських приміщеннях, де вони зберігаються, або при їх транспортуванні в умовах локальних нагрівів поверхні виробів тощо) є швидкість горіння піротехнічних сумішей, яка визначає, в цілому, час спрацьовування виробів та характеризує характер розвитку горіння сумішей у вказаних умовах (підвищення температури нагріву та зовнішні тиски). Це пов'язано з тим, що при виникненні та розвитку горіння зразків сумішей у замкненому, ізольованому об'ємі утворюється велика кількість високотемпературних газоподібних та конденсованих продуктів згорання, температура та тиск яких постійно зростають. В результаті прискорюється

процес їх горіння (суттєво збільшується швидкість горіння сумішей із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску (див. розділ 4)) з подальшим швидким руйнуванням виробів та утворенням багаточисельних чинників пожежі для оточуючих об'єктів та обслуговуючого персоналу тощо. Тому важливо знати як та з якою швидкістю протікає процес горіння сумішей у зазначених умовах. Останнє необхідно для прогнозування часу горіння зразків сумішей в залежності від технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення) та зовнішніх умов (температури нагріву, тиску навколишнього середовища), а також для визначення областей стійкого, стабільного розповсюдження горіння по зразкам сумішей та його можливі граничні режими в цих умовах. Це дозволяє на стадії проектування та стендових випробувань нітратно-титанових виробів розрахунковим шляхом обирати оптимальні режими згорання зразків їх сумішей в умовах їх передчасного спрацьовування при зовнішній термодії, що не призводять до руйнування виробів та виникнення різних пожежонебезпечних ситуацій.

В теперішній час найбільш докладно в теорії горіння вивчені гомогенні газові суміші, летючі ВР та сумішеві тверді палива (СТП), докладний розгляд моделей горіння яких можна знайти у роботах [35, 36, 49, 51, 80, 81], а розроблені моделі процесу горіння цих систем дозволяють з прийнятною для практики точністю розраховувати швидкість їх горіння. Що стосується піротехнічних сумішей, то на даний момент розроблено моделі горіння піротехнічних сумішей магній + нітрати лужних та лужноземельних металів + органічні добавки [57, 58].

Складність та різноманіття чинників, що визначають швидкість горіння багатокомпонентних піротехнічних сумішей, ще не дозволяють в даний час розглядати процес їх горіння в цілому. Тому найбільш детально були розглянуті достатньо добре вивчені двокомпонентні піротехнічні суміші магній + нітратовмісний окиснювач (нітрати натрію, калію, стронцію та

барію), характерною особливістю яких є наявність на поверхні горіння розплавленого шару окиснювача, що газифікується [19, 61, 97].

Загальноприйнятою моделлю горіння сумішевих систем з нелетким паливом і окиснювачем, що газифікується, до яких найближче розглядувані суміші, є модель Лейпунського-Новожилова [51]. 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. При цьому вся область горіння розбивається на три зони: тверда фаза, де $T_0 \leq T \leq T_n$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T < T_z$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T \geq T_z$ (є тепловиділення). Тут T_n – температура поверхні; T_z – температура займання.

Застосування зазначеної схеми до горіння суміші на основі магнію і нітрату натрію вперше було зроблено в роботах [35, 107], в яких було використано ті ж основні припущення, що й в моделі Лейпунського-Новожилова, але в припущенні, що в навколишньому прошарку поверхні суміші відведення тепла за рахунок теплопровідності газу набагато менше, тепла, що виділяється при згоранні частинок магнію. З рівняння теплового балансу к-фази суміші і побудованого аналітичного виразу для функції тепловиділення W біля поверхні суміші було отримано наступний вираз для лінійної швидкості горіння:

$$u = \left\{ \frac{3\lambda_z(1-\zeta)MH_m}{4\pi\rho_md_m^2\rho_P\zeta[(T_n - T_0) + \zeta \cdot q]} \right\}^{0,5}, \quad (1.12)$$

де c_p , λ_z – відповідно теплоємність і коефіцієнт теплопровідності газу поблизу поверхні суміші; ζ – відносний масовий вміст нітрату натрію; q – теплота розкладання нітрату натрію; ρ_m , H_m – відповідно густина і теплотворна здатність магнію; M – масова швидкість горіння частинки магнію. Зіставлення кількісних результатів розрахунку по розглядуваній моделі з експериментальними даними призводить до наступного. Розрахункова залежність швидкості горіння від вмісту нітрату натрію значно відрізняється від експериментальних даних, а в області малих значень ζ 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. При цьому розрахункові дані залежності швидкості горіння від тиску зовнішнього середовища знаходиться в найрізкішій суперечності з експериментальними, оскільки ця залежність з розрахункової формули (1.12) 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 було зроблено в роботі [49]. Виходячи з тієї ж схеми процесу горіння, що і в моделі горіння сумішевого порошу Лейпунського-Новожилова і при тих же основних допущеннях, що і в моделі горіння суміші нітрату калію з деревним вугіллям, з рівняння тепловою балансу к-фази і рівнянь збереження маси на поверхні суміші і руху частинки магнію, що горить, в межах “зони впливу” отримав наступне нелінійне алгебраїчне рівняння для знаходження лінійної швидкості горіння:

$$Au^{1,8} - Bu^{0,8} - Cu - D = 0, \quad (1.13)$$

де A, B, C, D – коефіцієнти, залежні від складу суміші, діаметру частинок магнію, початкової температури суміші і зовнішнього тиску. Зіставлення розрахункових даних по рівнянню (1.13) з експериментальними показало наступне. При зменшенні змісту нітрату натрію в суміші швидкість горіння зростає аж до значення $\zeta = 0,25$, а потім різко падає. Експеримент дає більш плавний характер кривої, причому експериментальне і теоретичне значення ζ , відповідні максимуму швидкості горіння, приблизно однакові. Експериментальні значення швидкості горіння залежать від діаметру частинок магнію дещо слабкіше, ніж це витікає з розрахунків. Розрахункова ж залежність швидкості горіння від початкової температури суміші слабкіше експериментальної. Розрахункові дані також показують, що розрахункова залежність швидкості горіння від тиску (для тиску вище атмосферного) задовільно узгоджується з експериментальною, а в області знижених тисків між ними є розбіжність. Найбільш задовільна згода між розрахунковими і експериментальними даними спостерігається для залежностей швидкості горіння від діаметра частинок магнію і початкової температури суміші. Для розрахункової і експериментальної залежностей швидкості горіння від змісту нітрату натрію (особливо в області малих ζ) і зовнішнього тиску (особливо при малих значеннях P) спостерігається розбіжність, але вже не така значна, як в роботі [35].

Таким чином, більш обґрунтоване застосування в роботі [49] схеми Лейпунського-Новожилова до горіння розглядуваної суміші показує, що процес її горіння близький до вказаної схеми. Розходження між розрахунковими і експериментальними даними пояснюється наближеністю деяких допущень, при яких було отримано рівняння (1.13). Так, за температуру поверхні суміші приймалася температура активного перетворення нітрату

натрію в нітрит і кисень, яка вважалася постійною і рівною 1000 К. Проте, як впливає з експериментальних даних про розкладання NaNO_3 (див. вище), ця температура значно нижче 1000 К і при цьому суттєво залежить від багатьох чинників.

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 принаймі розраховувати в потоці кисню з азотом, а не чистого кисню, як це було зроблено раніше. 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 згорання суміші нітрату натрію з магнієм необхідно ще враховувати наявність в продуктах згорання, принаймі, оксиди натрію та азоту (див. вище). Крім цього, у вказаній схемі абсолютно не враховується, що у випадку піротехнічних сумішей метал + нітрат натрію на поверхні горіння відбувається збільшення частинок металевого пального в результаті їх агломерації з подальшим згоранням в продуктах газифікації окиснювача.

Далі у роботах [57, 58] вказані вище уточнені математичні моделі були використані для моделювання процесу горіння трикомпонентних сумішей Mg + нітратовмісний окиснювач (NaNO_3) + добавка органічної речовини (парафіну, стеарину нафталіну, антрацену), що дозволило визначати вплив технологічних параметрів зарядів сумішей та зовнішніх умов на їх швидкість горіння з відносною похибкою, що не перелущує 8...12 %. Що стосується розглядуваних піротехнічних нітратно-титанових сумішей, то нині взагалі відсутні будь-які наближені розрахунки швидкості їх горіння, в першу чергу,

внаслідок відсутності систематизованих даних про кінетику термічного розкладання окиснювача, високотемпературного окиснення та займання частинок порошку титану у продуктах їх розкладання при підвищених температурах нагріву, які притаманні реакційним зонам к-фази розглядуваних сумішей, про поведінку частинок титану, що займались на поверхні горіння, та їх згорання у вказаних продуктах в зоні полум'я, а також щодо даних по температурі продуктів їх згорання та вмісту у них високотемпературного конденсату у кінці зони впливу.

1.3. Результати існуючих експериментальних досліджень з впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей

Як свідчить практика досліджень піротехнічних сумішей (ПС), в тому числі й розглядуваних сумішей [18, 19, 59, 61, 95-98, 102, 107-110], їх пожежобезпека 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 ПС, що визначає вказані режими горіння, є швидкість горіння (u). Однак, незважаючи на те, що експериментальним та теоретичним дослідженням швидкості горіння ПС присвячено багато робіт, багато важливих питань вивчення швидкості горіння ПС залишаються маловивченими (наприклад, залежності швидкості горіння сумішей від різних зовнішніх впливів (підвищені температури нагріву (T_0), зовнішні тиски (P) тощо), вплив на них різних технологічних чинників (коефіцієнта надлишку окиснювача (α), дисперсності порошків металічних палив (d_m) та окиснювачів (d_N), коефіцієнта ущільнення (K_v) тощо)). Це обумовлено тим, що кількість параметрів, які впливають на швидкість горіння ПС набагато більше, ніж для інших типів систем (гомогенних газових сумішей, летючих ВР, СТП,

гетерогенних конденсованих систем тощо [1, 3-6, 13, 15, 16, 49, 75, 76, 80, 86]), і тому вплив багатьох з них ще не вивчений. Крім того, необхідно підкреслити, що кожний з цих параметрів впливає на швидкість горіння ПС не ізольовано від інших, а у тісному зв'язку з ним. Так, наприклад, види кривих $u(T_0)$, $u(P)$ і ін. можуть сильно залежати від α , K_v , а також від d_m , d_N , T_0 , P і ін.. При цьому, в залежності від поведінки швидкості горіння ПС із змінами температури, тиску та інших чинників можуть спостерігатися нестійкі та вибухонебезпечні режими горіння сумішей: швидке затухання або різке самоприскорення, що переходить у вибух. Особливу увагу заслуговує розгляд залежностей $u(T_0)$ та $u(P)$ для ПС, близьких до розглядуваних сумішей, оскільки для них в умовах зовнішніх термодій на піротехнічні вироби зміни T_0 та P суттєво впливають на розвиток процесу горіння сумішей при вимушеному їх спрацьовуванні.

Нині найбільш повно аналіз існуючих експериментальних досліджень залежностей швидкості горіння ПС від вказаних вище технологічних чинників та параметрів зовнішніх дій, представлено у роботах [19-21, 57-61, 95-97, 102, 107-110]. Нижче наводиться аналіз існуючих експериментальних даних по швидкості горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей, кількість яких нині вельми обмежено.

Залежність швидкості горіння від технологічних чинників. Важливе значення для практичного використання сумішей має розмір області зміни коефіцієнта надлишку окиснювача α , де може здійснюватися стійкий невибухонебезпечний режим їх горіння (рис. 1.10). Інформацію про цю область дають концентраційні межі горіння сумішей ($\alpha_{ВПГ}$ – верхня концентраційна межа горіння (надлишок металевого пального); $\alpha_{НПГ}$ – нижня концентраційна межа горіння (надлишок окиснювача)), які нині є найменш вивченими. Так для сумішей: $Ti + NaNO_3$ – $\alpha_{ВПГ} = 0,15$ та $\alpha_{НПГ} = 1,86$; $Ti + KNO_3$ – $\alpha_{ВПГ} = 0,25$ та $\alpha_{НПГ} = 1,58$; $Ti + Sr(NO_3)_2$ – $\alpha_{ВПГ} = 0,28$ та

$\alpha_{НПГ} = 1,61$; $Ti + Ba(NO_3)_2 - \alpha_{ВПГ} = 0,27$ та $\alpha_{НПГ} = 1,46$. При цьому значення швидкості горіння при співвідношеннях компонентів, які близькі до верхньої межі горіння, перевищують її значення при відношеннях компонентів, які близькі до нижньої межі горіння у 2...5 разів.

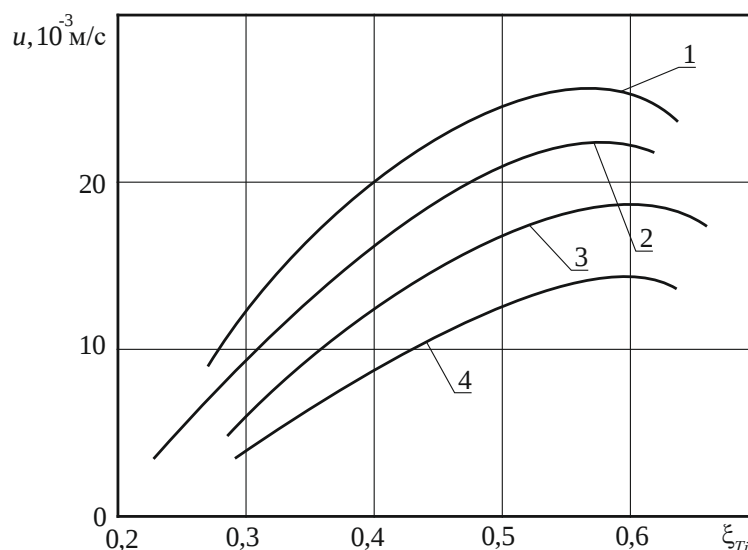


Рисунок 1.10 – Залежність u нітратно-титанових сумішей від вмісту у них титану ($K_Y = 0,75$; марка Ti – ПТМ): 1 – $Ti + Sr(NO_3)_2$; 2 – $Ti + Ba(NO_3)_2$; 3 – $Ti + NaNO_3$; 4 – $Ti + KNO_3$

Слід відмітити, що максимальна швидкість горіння u_{max} при горінні сумішей досягається у областях $\alpha_{u_{max}} < \alpha = 1$ (стехіометрична суміш): $Ti + NaNO_3 - \alpha_{u_{max}} = 0,21$, $u_{max} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ м/с; $Ti + KNO_3 - \alpha_{u_{max}} = 0,28$, $u_{max} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м/с; $Ti + Sr(NO_3)_2 - \alpha_{u_{max}} = 0,46$, $u_{max} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ м/с; $Ti + Ba(NO_3)_2 - \alpha_{u_{max}} = 0,33$, $u_{max} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Встановлено, що із збільшенням коефіцієнта ущільнення сумішей від $K_Y = 0,7$ до $K_Y = 0,9$ їх швидкість горіння зменшується у 1,15...1,56 рази незалежно від співвідношення компонентів (табл. 1.6).

Як показують дослідження, швидкість горіння сумішей суттєво залежить від розміру частинок металевого пального (табл. 1.7). Результати вимірювання швидкості горіння в залежності від дисперсності порошку титану показують,

що із збільшенням діаметра часинок металу d_m швидкість горіння знижується, при цьому ступінь впливу d_m на залежність $u = f(d_m)$ залежить від співвідношення компонентів, природи окиснювача, коефіцієнта ущільнення та ряду інших чинників.

Таблиця 1.6 – Значення швидкості горіння u (10^{-3} м/с) нітратно-титанових сумішей при різному вмісті в них титану та коефіцієнті ущільнення

Суміш	Вміст титану, %	u (10^{-3} м/с) при K_y		$u_{0,7}/u_{0,9}$
		0,7	0,9	
Ti + NaNO ₃	41	11,3	7,2	1,56
	59	18,1	12,8	1,41
Ti + KNO ₃	38	9,2	6,4	1,42
	62	12,3	8,2	1,50
Ti + Ba(NO ₃) ₂	32	12,8	10,3	1,20
	68	24,0	20,8	1,15
Ti + Sr(NO ₃) ₂	37	19,0	13,5	1,40
	63	26,6	20,8	1,26

Примітка. Питома поверхня порошку титану (ПТМ) $s_{num} = 222$ м²/кг; $d_N \leq 250$ мкм; діаметр зразків $2,0 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка паперова; $P = 10^5$ Па; $T_0 = 293$ К.

Таблиця 1.7 – Значення швидкості горіння u (10^{-3} м/с) нітратно-титанових сумішей при різних способах отримання Ti

Суміш	Вміст Ti, %	Марка титану						
		ПТМ	ТЕ	ТЕМ	ТЕЦ-1	ТЕЦ-2	ТЕЦ-3	ТЕЦ-4
Ti + NaNO ₃	41	9,3	8,2	10,9	9,7	10,9	12,3	14,8
	59	14,6	13,9	16,2	14,2	16,1	18,3	20,4
Ti + Ba(NO ₃) ₂	32	10,8	9,7	9,4	11,7	13,4	15,1	18,4
	68	23,1	22,0	20,9	24,8	26,9	28,4	31,7

Примітка. Середній розмір частинок окиснювача $d_N \leq 250$ мкм; діаметр зразків $2,0 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка паперова; $P = 10^5$ Па; $T_0 = 293$ К.

Експериментальні дані для сумішей титану з нітратовмісними окиснювачами, що газифікуються, показують, що природа окиснювача значно впливає не тільки на швидкість горіння, а й на характер залежності $u = f(d_N)$. При цьому заміна одного окиснювача на інший, наприклад, NaNO_3 на $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, або $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, може привести до зміни характеру залежності $u = f(d_N)$: зі збільшенням d_N швидкість горіння зростає (табл. 1.8); при цьому суттєву роль грає матеріал оболонки.

Таблиця 1.8 – Значення швидкості горіння u (10^{-3} м/с) стехіометричних нітратно-титанових сумішей при різних дисперсностях окиснювача та матеріалах оболонки

Суміш	Середній розмір частинок окиснювача d_N	Коефіцієнт ущільнення, K_V	Оболонка		
			Картонна	Сталева	Мідна
Ti + NaNO_3	260	0,78	9,1	10,2	12,1
	94	0,78	9,7	11,3	13,8
	54	0,78	10,1	11,7	15,7
Ti + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	260	0,78	2,8	3,2	4,6
	94	0,78	2,4	2,7	3,5
	54	0,78	2,2	2,5	2,7
Ti + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	260	0,78	2,9	3,1	3,8
	94	0,78	2,3	2,4	3,5
	54	0,78	2,1	2,1	2,5

Примітка. Для частинок титану $d_m = 94$ мкм; $T_0 = 293$ К; діаметр зразків $1,5 \cdot 10^{-2}$ м; $P = 10^5$ Па.

Залежність швидкості горіння від параметрів зовнішніх впливів. До числа найбільш важливих параметрів зовнішніх дій, що призводять до пожежовибухонебезпечному спрацьовуванню піротехнічних нітратно-титанових виробів при їх зберіганні, транспортуванні або експлуатації, відносяться температура нагріву та зовнішній тиск [19, 61, 97]. Це обумовлено

тим, що при перевищенні вказаними параметрами деяких критичних значень відбувається спалахування та розвиток вибухового горіння зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей, якими споруджуються вироби.

Тому велике практичне значення має визначення залежностей швидкості горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску, а також впливу на них різних технологічних чинників.

Залежність швидкості горіння від температури нагріву (або, так званої, початкової температури) – це, в першу чергу, експлуатаційна характеристика сумішей, яка визначає як температурно-кліматичні зони можливого їх штатного застосування, так й умови їх передчасного спрацьовування при інтенсивних зовнішніх термовпливах (наприклад, в умовах пожежі, екстремальних умов експлуатації тощо).

При збільшенні температури нагріву T_0 швидкість горіння більшості застосовуваних піротехнічних сумішей звичайно зростає. Це обумовлено тим, що підвищення призводить до зменшення витрат тепла на розігрівання суміші в хвилі горіння. Проте тривалий ізотермічний нагрівання суміші може призвести до її фізико-хімічних перетворень, що, у свою чергу, може вплинути в подальшому на її швидкість горіння.

Для екстраполяції експериментальних залежностей $u = f(T_0)$ використовують різні функціональні зв'язки (лінійні, ступеневі тощо), вид яких звичайно залежить від моделі горіння, прийнятої для опису процесу горіння тієї або іншої системи. З другого боку, стійкість стаціонарних режимів горіння сумішей визначається в першому наближенні двома параметрами (T_s – температура поверхні горіння): $r = \frac{\partial T_s(u)}{\partial T_0}$ та

$K = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}(T_s - T_0)$, кожний з яких вельми чутливий до залежності $u = f(T_0)$.

При цьому стаціонарні режими стійкі при будь-яких значеннях параметра r ,

якщо $K < 1$, і стійкі при $r \geq \frac{(K-1)^2}{(K+1)}$, якщо $K > 1$. При $K < 1$ випадкові збурення затухають “в’язким” чином по експоненціальному тимчасовому закону. При $K > 1$ можливі декілька режимів. В області, що лежить вище за лінію $r = \frac{(K-1)^2}{(K+1)}$, випадкові збурення також затухають по експоненті, але при цьому швидкість горіння скоює затухаючі коливання біля стаціонарного значення. В області нижче кривої $r = \frac{(K-1)^2}{(K+1)}$ відгук швидкості горіння на випадкові обурення температурного профілю носить експоненціально зростаючий в часі характер. Горіння в цій області нестійкий. Тому представляє певний науковий і практичний інтерес розгляд впливу різних чинників на залежність $u = f(T_0)$ і оцінка величини температурного коефіцієнта швидкості горіння $\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}$.

З піротехнічних сумішей металів з окиснювачами, що газифікуються, до яких відносяться й розглядувані суміші, найбільш докладно вплив початкової температури на швидкість горіння вивчався для стехіометричних сумішей магнію з нітратом натрію. Аналізуючи у відносних координатах ($\bar{u} = u/u_{293}$, де u_{293} – швидкість горіння при $T_0 = 293$ К) експериментальні дані було встановлено характер впливу різних чинників на залежність $\bar{u} = f(T_0)$. Наприклад, зміна коефіцієнта ущільнення суміші в інтервалі $K_y = 0,7 \dots 0,98$ на характері залежності $\bar{u} = f(T_0)$ практично не відображається. Зміна дисперсності порошку магнію не міняє характер залежності $\bar{u} = f(T_0)$. Збільшення розмірів частинок порошку окиснювача призводить до деякого послаблення залежності $\bar{u} = f(T_0)$.

Результати проведених експериментальних досліджень залежності $\bar{u} = f(T_0)$ в широкому діапазоні зміни температур ($T_0 = 213 \dots 573$ K) і впливу на неї коефіцієнта надлишку окиснювача ($\alpha = 0,2 \dots 3,0$) і добавок парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену (в кількості до 10 %) показують, що при атмосферному тиску збільшення T_0 аж до 573 K призводить до зростання швидкості горіння, причому із збільшенням T_0 спостерігається посилення залежності $\bar{u} = f(T_0)$. Навіть значне збільшення α (від 0,2 до 3,0) слабо відображається на характері залежності $\bar{u} = f(T_0)$. При цьому характер впливу α на вказану залежність більш помітний: із зростанням α величина β зменшується. Введення в суміш магнію з нітратом натрію добавок парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену призводить до помітного зменшення швидкості горіння (особливо при введенні стеарину), спостережуваного при атмосферному тиску, при цьому природа добавки мало позначається на характері залежності $\bar{u} = f(T_0)$ та коефіцієнті β . Збільшення вмісту добавки в суміші призводить до ще більшого зменшення швидкості горіння і також незалежно від тиску практично не відображається на характері залежності $\bar{u} = f(T_0)$.

Для нітратно-титанових сумішей також зі збільшенням температури нагріву швидкість горіння зростає; при цьому залежність $u(T_0)$ наближається до лінійної (табл. 1.9). З отриманих експериментальних даних також випливає, що при збільшенні вмісту Ti у суміші температурні коефіцієнти K_T та β зростають, а при збільшенні коефіцієнта ущільнення K_Y – зменшуються.

Залежність $u = f(P)$ є найважливішою залежністю (в літературі її часто називають законом горіння або законом швидкості горіння) для твердих палив, вживаних в двигунах різних типів.

Для піротехнічних сумішей (також, як і для гомогенних вибухових речовин (ВР) і гомогенних газових сумішей) реальну криву $u = f(P)$

звичайно апроксимують ступеневою функцією $u = bP^\nu$. Така функція була застосована ще в кінці XIX сторіччя В'єлем і з тих пір отримала широке розповсюдження. Вона зручна для балістичних розрахунків. Зокрема, для тиску в камері згорання (на розрахунковому режимі) [19]:

$$P_\kappa = \left(\frac{\rho b}{A} \frac{S}{S_{\kappa p}} \right)^{\frac{1}{1-\nu}}, \quad (1.14)$$

де ρ – густина палива; A – коефіцієнт витрати; S – поверхня горіння; $S_{\kappa p}$ – площа критичного перетину сопла. Таким чином, очевидно, що процес горіння в двигуні стійкий лише при $\nu < 1$.

Таблиця 1.9 – Значення швидкості горіння u (10^{-3} м/с) нітратно-титанових сумішей при різних температурах нагріву

Суміш	Вміст Ti, %	Коефіцієнт ущільнення, K_y	Температура нагріву, К			Температурний коефіцієнт K_T	$\beta \cdot 10^3$, K^{-1}
			293	333	373		
Ti + NaNO_3	41	0,7	11,3	12,1	12,9	1,16	1,8
		0,9	7,2	7,6	8,1	1,19	1,5
	59	0,7	18,1	18,4	18,9	1,17	1,37
		0,9	12,8	14,2	15,7	1,21	1,65
Ti + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	32	0,7	12,3	12,9	13,6	1,15	1,41
		0,9	10,3	11,0	11,9	1,18	1,57
	68	0,7	24,0	26,5	29,3	1,17	1,45
		0,9	20,8	22,7	24,7	1,25	1,37

Примітка. Питома поверхня порошку титану (ПТМ) $s_{\text{num}} = 222$ м²/кг; $d_N \leq 250$ мкм; діаметр зразків $2,0 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка картонна; $K_T = u_{373}/u_{293}$; $P = 10^5$ Па.

Застосування складніших апроксимацій для залежності [19] :

$$u = f(P) \left(u = a + bP; u = a + bP^\nu; \frac{1}{u} = \frac{a}{P} + \frac{b}{P} \right) \quad (1.15)$$

не є очевидним. Хоча двочленні апроксимації звичайно охоплюють більш широкий діапазон тиску, проте значно доцільніше користуватися одночленною апроксимацією (розбивши весь діапазон на необхідне число ділянок). До того ж аналіз літературних даних показує, що у ряді випадків двочленні апроксимації були застосовані без достатніх підстав, і ті ж дослідні дані можуть з такою ж точністю бути апроксимовані одночленною формулою в такому ж (або навіть більш широкому) діапазоні тисків.

Найприродніше пояснення зростання швидкості горіння із збільшенням тиску (в тих випадках, коли воно має місце) полягає в том, що збільшення тиску прискорює реакції в газовій фазі, так само, як і у разі летючих ВР і гомогенних газових сумішей. Проте якщо для газових сумішей і летючих ВР у ряді випадків вдається зв'язати величину показника ν в законі горіння і порядок провідної реакції $n = 2\nu$, то для піротехнічних сумішей величина ν в значно меншого ступеню визначається порядком реакції в газовій фазі і залежить від інших параметрів, зокрема від процесів, що протікають у к-фазі. Так, наприклад, залежність $u = f(P)$ пов'язують із зміною ступеню диспергування при зміні тиску, якщо провідна реакція протікає в к-фазі. При цьому $\nu = E/(2L)$, де E – енергія активації реакції, а L – теплота розкладання к-фази.

Процеси, що йдуть в реакційному шарі к-фази, вельми різноманітні: хімічні гомогенні і гетерогенні реакції, дифузія і теплопередача, розчинення, плавлення, перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу, випаровування, диспергування, сублімація, газифікація. Тиск впливає на швидкість і кінетику хімічних реакцій, що йдуть з участю газоподібних речовин, що виділяються в результаті розкладання к-фази і що містяться в реакційному шарі в розчиненому вигляді, в пухирцях і зазорах між зернами компонентів

піротехнічної суміші. Істотним є вплив тиску на рівноважну температуру і швидкість фазових переходів, оскільки кінетика хімічних реакцій змінюється при фазових переходах. Дуже істотний вплив тиску на температуру поверхні к-фази, ця температура визначається умовами випаровування, диспергування і тепловиділення в реакційному шарі к-фази. Реакції в к-фазі призводять до утворення в реакційному шарі продуктів розкладання і горіння. Газоподібні продукти розчиняються в к-фазі. Коли концентрація розчинених газоподібних продуктів досягає певного значення, залежного для даного розчину від тиску, температури, фізичного стану і механічних властивостей к-фази, відбувається бурхливе утворення пухирців газу, що викликає диспергування реакційного шару к-фази. Із зростанням тиску підвищується розчинність газоподібних продуктів в к-фазі і ускладнює диспергування, тому для утворення пухирців і диспергування необхідне більш повне розкладання к-фази в реакційному шарі, що призводить до підвищення температури на поверхні к-фази і збільшенню швидкості горіння.

У разі горіння піротехнічних сумішей з твердим реакційним шаром продуктами розкладання є газ і твердий залишок, збільшення пористості (а, отже, газопроникності) або зовнішнього тиску, а також зменшення початкової температури сприяють переходу провідної стадії горіння з димогазової у к-фазу. Це обумовлено тим, що збільшення пористості полегшує вихід газоподібних продуктів реакції із зразка, глибина диспергування при цьому зменшується, і провідна стадія горіння переходить з димогазової зони в к-фазу. Збільшення тиску (або зменшення початкової температури) також сприяє зменшенню глибини диспергування, оскільки при цьому зменшується швидкість закінчення газу з пористого зразка. При цьому перехід провідної стадії горіння з димогазової ($\nu = 1/2$) в к-фазу супроводжується посиленням залежності швидкості горіння від тиску ($\nu = 1$). І, нарешті, утворення конденсованого залишку (твердого або рідкого) на

поверхні горіння може навіть призвести до аномальної залежності швидкості горіння від тиску ($\nu < 0$).

Існує цілий клас сумішей [80, 82], відмінними особливостями яких є відсутність залежності швидкості горіння від тиску ($\nu = 0$), протікання реакції в к-фазі і повна відсутність газифікації (як випаровування, так і утворення газоподібних продуктів реакції). Такий процес отримав назву безгазового горіння. При безгазовому горінні всі початкові речовини, кінцеві і можливі проміжні продукти знаходяться в конденсованому стані і швидкість горіння визначається хімічними реакціями в к-фазі. Оскільки при горінні завжди можлива часткова газифікація компонентів, поняття безгазового горіння потребує уточнення. Так, в першому наближенні, можна вважати, що безгазове горіння має місце при $\Phi(T_c) \ll P_0$ [81, 82], де Φ – пружність пару (або продуктів дисоціації) самого летючого компоненту при температурі горіння T_c ; P_0 – зовнішній тиск інертного газу. Тому безгазове горіння можна розглядати як граничний режим горіння гетерогенних конденсованих систем, коли $\Phi(T_c)/P_0 \rightarrow 0$. Таким чином, область протікання безгазового горіння визначається як внутрішніми параметрами, що характеризують склад початкової системи (летючістю речовини, адіабатним саморозігріванням), так і зовнішніми, що характеризують умови горіння (температурою початкової системи, тиском інертного газу і ін.). Звідси витікає, що поняття “безгазова система” вельми умовне і більш правильно говорити про безгазовий режим горіння. Надалі безгазовими системами називатимемо такі, які горять у безгазовому режимі при нормальному тиску і початковій температурі, рівній кімнатній. Якщо газифікація при горінні істотна, то для переходу в безгазовий режим потрібно або підвищити тиск інертного газу, або знизити температуру горіння. В даний час можна вказати три типи систем, в яких реалізується безгазове горіння: з тугоплавкими компонентами; низькокалорійні термітні; гомогенні з низькотемпературними екзотермічними реакціями, здатними протікати в режимі горіння (пошарова

полімеризація, рекомбінація радикалів при криогенних температурах). При цьому зовнішньою характеристикою безгазового режиму горіння є незмінність геометричної форми, маси і розмірів зразка конденсованої системи до і після спалювання.

Таким чином, залежності $u = f(P)$ для гетерогенних конденсованих систем можуть бути вельми різноманітними. Проте для конденсованих систем можна відзначити, що найбільш часто при збільшенні тиску швидкість горіння може: зростати, прямуючи до деякого постійного значення (цей тип кривих спостерігається для сумішей, що містять металеве паливо і неорганічний окиснювач).

Нині найбільш плавно залежність $u = f(P)$ досліджено для піротехнічних сумішей [19, 97].

Встановлено, що збільшення α призводить до посилення залежності $u = f(P)$. Особливо сильно вказаний вплив α на залежність $u = f(P)$ виявляється в області зниженого тиску (нижче атмосферного). В області тисків вище атмосферного вплив α на залежність $u = f(P)$ набагато слабше. При цьому як при знижених, так і при підвищених тисках для систем з $\alpha < 1$ вплив α на залежність $u = f(P)$ набагато слабше, ніж для систем з $\alpha > 1$. Збільшення K_Y призводить у послаблення залежності $u = f(P)$, при цьому в області підвищених тисків вказаний вплив K_Y виявляється сильнішим.

Отримано, що для сумішей $Mg + NaNO_3$ при нормальній початковій температурі ($T_0 = 293$ K) збільшення зовнішнього тиску аж до 25 МПа призводить до зростання швидкості горіння, причому із збільшенням тиску спостерігається послаблення залежності $u = f(P)$. Зменшення α (з 2,0 до 0,2) призводить до помітного послаблення залежності $u = f(P)$. Введення в суміш магнію і нітратом натрію добавок парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену призводить, в першу чергу, до помітного зменшення абсолютної величини швидкості горіння (особливо при введенні стеарину), спостережуваного при

нормальній початковій температурі нагріву, при цьому природа добавки незалежно від початкової температури практично не впливає на характер залежності $u = f(P)$. Збільшення вмісту добавки в суміші призводить до подальшого зменшення абсолютної величини швидкості горіння і практично не позначається на характері залежності $u = f(P)$.

В результаті досліджень залежності $u = f(P)$ для системи $Al + NaNO_3$ було встановлено, що швидкість горіння цієї суміші також зростає із збільшенням тиску, а характер функції $u = f(P)$ підкоряється ступеневому закону. Показано, що співвідношення між $NaNO_3$ та Al не робить сильного впливу на величину показника ν в законі горіння $u = f(P)$. Таким чином, на відміну від сумішей $Mg + NaNO_3$, величина ν для суміші $Al + NaNO_3$ із збільшенням надлишку окиснювача практично не змінюється.

Встановлено, що у сумішей металевих палих (алюмінію, магнію, сплаву алюмінію з магнієм) з неорганічними окиснювачами (нітратами лужних і лужноземельних металів тощо) незалежно від природи металевого пального і окиснювача характер залежності $u = f(P)$ зберігається і підпорядковується ступеневій залежності. Із зростанням тиску збільшення швидкості горіння сповільнюється і у ряді випадків крива $u = f(P)$ виходить на плато.

Для розглядуваних нітратно-титанових сумішей незалежно від природи окиснювача характер залежності $u = f(P)$ зберігається та підпорядковується ступеневій залежності (табл. 1.10, 1.11). З підвищенням тиску збільшення швидкості горіння сумішей сповільнюється та у ряді випадків крива $u = f(P)$ виходить на плато незалежно від співвідношення компонентів та коефіцієнта ущільнення.

Таблиця 1.10 – Значення швидкості горіння u (10^{-3} м/с) нітратно-титанових сумішей при різних тисках

Суміш	Вміст Ti, %	Коефіцієнт ущільнення, K_y	Тиск, МПа						$u_{P=12}/u_a$
			0,1	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	
Ti + NaNO ₃	41	0,7	11,3	26,4	37,0	46,5	56,3	61,0	5,4
		0,9	7,2	14,7	18,8	19,3	23,1	25,2	3,5
	59	0,7	18,1	31,3	39,6	58,4	69,0	85,0	4,7
		0,9	12,8	20,1	24,8	31,4	34,3	38,0	3,0
Ti + Ba(NO ₃) ₂	32	0,7	12,3	39,6	48,4	50,4	54,8	58,0	4,7
		0,9	10,3	20,1	26,5	28,1	30,0	31,0	3,0
	68	0,7	24,0	39,4	59,0	72,3	83,4	96,0	4,0
		0,9	20,8	30,6	37,3	36,7	54,9	60,3	2,9

Примітка. Питома поверхня порошку титану (ПТМ) $s_{num} = 222$ м²/кг; $d_N \leq 250$ мкм; $T_0 = 293$ К; діаметр зразків $2,0 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка паперова; u_a , $u_{P=12}$ – швидкість горіння суміші при атмосферному тиску та при тиску $P = 12$ МПа відповідно.

Таблиця 1.11 – Значення u_a та ν у законі швидкості горіння ($u_a = u_a \cdot P^\nu$) для стехіометричних сумішей

Суміш	$u_a \cdot 10^{-3}$, м/с	ν
Ti + NaNO ₃	7,2	0,30
Ti + Ba(NO ₃) ₂	10,3	0,26

Примітка. $d_N \leq 250$ мкм; титан марки ПТМ ($s_{num} = 222$ м²/кг); інтервал тисків 0,1...12 МПа; $K_y = 0,9$; $T_0 = 293$ К.

Таким чином, нині експериментальні дані по швидкості розвитку процесу горіння розглядуваних нітратно-титанових, особливо в умовах зовнішніх термодій, вельми обмежені, що ускладнює формування бази даних з їх пожежонебезпечних властивостей у екстремальних умовах експлуатації

(наприклад, при пожежі у складських приміщеннях, при транспортуванні, в умовах пострілу та польоту тощо).

1.4. Висновки до розділу 1

Проведений аналіз існуючих досліджень дозволив встановити:

1. Відсутні дані про розподіли температури та термopружних напружень по товщині зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей в залежності від параметрів зовнішніх термічних впливів (теплого потоку, часів його впливу тощо) з врахуванням температурних залежностей теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності).
2. Не проведено дослідження впливу технологічних чинників зразків сумішей та зовнішніх умов на їх міцність та їх граничні значення в умовах зовнішніх термічних впливів.
3. Не визначено критичні режими нагріву зарядів сумішей зовнішніми тепловими потоками, перевищення яких призводить до передчасного загоряння зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів.
4. Не визначено закономірності впливу дисперсності порошків титану та параметрів навколишнього середовища (температури, тиску, відносної концентрації кисню, швидкості газового потоку та ін.) на температуру їх займання та час згоряння у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$ та ін.) при температурах, притаманних конденсованій фазі та поверхні горіння розглядуваних сумішей.
5. Відсутні дані про вплив параметрів зовнішніх дій (температури нагріву, зовнішнього тиску та ін.) на температуру продуктів згоряння сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів.

6. Відсутні теоретичні дослідження механізму горіння двокомпонентних ущільнених сумішей з порошків титану та нітратовмісного окиснювача та моделі процесу їх горіння, що враховують основні з досліджених фізико-хімічних чинників та дозволяють визначати швидкість розвитку стійкого вибухонебезпечного горіння сумішей.

7. Недостатність та відсутність експериментальних досліджень впливу параметрів зовнішніх термодій та технологічних чинників зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на швидкість розвитку їх процесу горіння для визначення критичних значень останніх.

Результати виконаного аналізу стану питання пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів дозволило сформулювати мету та визначити задачі досліджень.

Мета роботи – встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей та зовнішніх умов термічної дії на них, що дозволяють створювати пожежобезпечні піротехнічних вироби на їх основі.

Задачі досліджень. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- виконати аналіз зовнішніх термодій на зразки піротехнічних сумішей та встановити можливі шляхи підвищення їх пожежної безпеки в цих умовах;
- дослідити процеси розподілу температури та термopужних напружень по товщині зарядів піротехнічних сумішей для встановлення критичних значень параметрів зовнішніх термовпливів (теплових потоків, часів дії), що призводять до утворення тріщин, відколів та інших дефектів у поверхневих шарах зарядів та, у кінцевому підсумку, до їх передчасного вибухонебезпечного займання в умовах зовнішніх впливів;
- дослідити вплив технологічних параметрів зразків сумішей та зовнішніх чинників на їх міцність та її граничні значення в умовах підвищених температур нагріву;

- визначити залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату від технологічних параметрів та зовнішніх умов;
- теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зразків сумішей, встановити механізм їх горіння, розробити математичну модель процесу розвитку горіння при зовнішніх термодіях для визначення значень технологічних параметрів їх зразків та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів горіння;
- провести експериментальні дослідження для визначення комплексного впливу дисперсності порошків титану, складу, температури та тиску навколишнього середовища на температуру займання та час згоряння їх частинок в газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів;
- експериментально встановити залежності швидкостей та вибухонебезпечних режимів горіння нітратно-титанових сумішей від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для різних значень їх технологічних параметрів;
- розробити алгоритм визначення критичних значень технологічних параметрів зразків сумішей та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів та впровадити на підприємствах України.

РОЗДІЛ 2

ЗРАЗКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ СУМІШЕЙ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПІРОТЕХНІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ, ЩО МОДЕЛЮЄ ПРОЦЕСИ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТОК ГОРІННЯ СУМІШЕЙ

В даному розділі наводиться загальна методика виконання досліджень, а також основні фізико-хімічні властивості нітратовмісних окиснювачів та порошків титану, а також їх ущільнених сумішей, необхідних для теоретичного аналізу експериментальних даних по процесам горіння нітратно-титанових сумішей та встановлення їх механізму. Наводиться також опис методик досліджень, стандартного у піротехніці випробувального обладнання для дослідження процесу загоряння та розвитку горіння піротехнічних сумішей з врахуванням впливу зовнішніх термовпливів (підвищених температур нагріву, зовнішніх тисків тощо).

2.1 Загальна методика досліджень

Експериментальні та теоретичні дослідження підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термодій виконувались по методиці, що передбачає знаходження критичних значень їх параметрів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів.

Такий підхід до вирішення сформульованої задачі передбачає виконання наступних етапів.

1. Дослідження процесів нагріву зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей від можливих джерел пожежі в умовах їх зберігання або транспортування. Визначення розподілів температури та термopужних напружень по товщині зразків піротехнічних сумішей в залежності від величини зовнішнього потоку та часу його дії.

2. Визначення закономірностей впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на процеси термічного розкладання окиснювача та передполум'яного окиснення, займання та згоряння частинок металевого пального у активних продуктах розкладання. Знаходження кінетичних характеристик цих процесів в інтервалі температур, притаманних к-фаз та поверхні горіння сумішей.
3. Знаходження критичних значень параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку та часу його дії на зразки піротехнічних сумішей) та технологічних параметрів зразків сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення) шляхом порівняння значень температур поверхні зразків з температурою займання частинок металевого пального.
4. Термодинамічні дослідження температури продуктів згоряння піротехнічних сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату в залежності від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. Визначення допустимих діапазонів їх зміни, в межах яких підвищується пожежовибухобезпека сумішей, при цьому зберігається безвідмовність їх спрацьовування у штатних умовах застосування піротехнічних виробів.
5. Розробка математичної моделі процесу горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей 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.
6. Проведення експериментальних досліджень для визначення впливу на швидкість розвитку процесу горіння нітратно-титанових сумішей технологічних чинників їх зразків та параметрів зовнішніх впливів для широкого діапазону їх зміни. Визначення критичних значень зміни швидкості горіння сумішей в умовах зовнішніх термодій, перевищення

- яких призводить до вибухонебезпечного прискорення процесу їх горіння.
7. Проведення експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на міцність зразків сумішей та її граничні значення при різних температурах нагріву.
 8. Розробка на базі проведених теоретико-експериментальних досліджень, стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм науково-обґрунтованого методу та алгоритму його практичного використання для формування бази даних по критичним значенням технологічних чинників та параметрам зовнішніх термодій, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів.
 9. Практичне використання та впровадження розробленого методу та алгоритму та підприємствах України у вигляді контрольних засобів та технологічних рекомендацій для включення у нормативні документи на виготовлення, зберігання та транспортування загальнопромислових піротехнічних нітратно-титанових виробів.

2.2 Фізико-хімічні властивості нітратовмісних окиснювачів та основні характеристики їх порошків

До цієї групи окиснювачів відносяться нітрати лужних та лужно-земельних металів (NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та ін.), які нині використовуються у піротехнічних сумішах різного призначення [34, 19, 61, 97, 102, 107-110]. При цьому найбільш широко як окиснювач піротехнічних нітратно-титанових сумішей застосовується нітрат натрію. Тому нижче детально розглядаються фізико-хімічні властивості вказаного нітрату [8, 18, 96].

Фізичні властивості. Нітрат натрію NaNO_3 – типова іонна сіль, хімічні властивості якої визначаються будовою іонів Na^+ і NO_3^- , що її утворюють.

Молекулярна маса NaNO_3 дорівнює 85,01. Na – елемент I групи III періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва. Атом натрію має електронну структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Перший потенціал іонізації атома Na складає 5,138 еВ; спорідненість з електроном 0,74 еВ. Відносна електронегативність Na складає за Олредом-Роховим 1,01, за Малікеном та Полінгом 0,93. Кристалографічний радіус іону Na^+ для координаційного числа, рівного шести, дорівнює за Гольдшмідтом $0,98 \cdot 10^{-10}$ м, за Полінгом $0,95 \cdot 10^{-10}$ м, за Бокієм $0,98 \cdot 10^{-10}$ м. Іон Na^+ має конфігурацію атома інертного газу і є сферичним; поляризується він слабо. Радикал NO_3 має високу спорідненість з електроном (3,88 еВ), що зумовлює його високу спроможність до приєднання електронів і утворення іонних солей. Нітрат-іон NO_3^- з точки зору методу валентних зв'язків можна розглядати як з'єднання чотирьохковалентного іону N^+ , а також припустити наявність sp^2 – гібридизації іону N^+ . З точки зору методу молекулярних орбіталей, вважається, що азот утворює три σ -зв'язки, використовуючи sp^2 -гібридні орбіталі, а комбінація P_z – орбіталей атома азоту і трьох атомів кисню дає сполучну π -орбіталь, зайняту двома електронами, внаслідок цього кратність зв'язку N – O більша одиниці.

Нітрат-іон має плоску і симетричну будову. Іонізований стан атома азоту більш докладно не вивчений. Відстань між атомами N і O, за відомостями, наявними в літературі, коливається від $1,218 \cdot 10^{-10}$ м, до $1,27 \cdot 10^{-10}$ м. Відстань між атомами азоту і натрію складає $3,25 \cdot 10^{-10}$ м, а між атомами кисню і натрію – $2,40 \cdot 10^{-10}$ м. Кристалічна структура NaNO_3 відноситься до ромбодричної системи (дітригонально-скаленодричний клас). Позначення просторової групи за Шенфлісом – D_{3d}^6 , у міжнародній системі – $R\bar{3}c$. Координаційні числа для Na^+ і для нітрату-іону дорівнюють 6, розмір елементарної комірки $a = 6,32 \cdot 10^{-10}$ м, $\alpha = 47^\circ 15'$.

Термодинамічні властивості кристалічного нітрату натрію наведені в табл. 2.1. Тут C_{P298}^0 – молярна теплоємність, S_{298}^0 – ентропія, ΔH_{298}^0 – теплота утворення з простих речовин, ΔF_{298}^0 – стандартна вільна енергія утворення.

Таблиця 2.1 – Термодинамічні властивості $\text{NaNO}_{3(\text{тв})}$ при стандартних умовах

C_{P298}^0 , Дж/моль·К	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔF_{298}^0 , кДж/моль
93,18	116,48	- 467,35	- 366,41
93,14		- 468,02	
		- 465,09	
		- 467,85	

Густина NaNO_3 складає: 2200 кг/м³, 2257 кг/м³, 2261 кг/м³, 2170 кг/м³. Твердість нітрату натрію за шкалою Мооса дорівнює 1,5...2,0, що є найбільш низьким значенням серед твердості нітратів і сульфатів, застосовуваних як окиснювач.

При нагріванні нітрату натрію в широкій температурній області (від 423 К до 548 К) виявлене обертання іонів NO_3^- без зміни кристалічної структури, але лише з невеликою зміною кута ромбоєдричної комірки. Таким чином, має місце перетворення однієї поліморфної модифікації (β) в іншу (α), надзвичайно близьку до неї, причому розходження структур у межах використаного методу дослідження не виявляється.

На рис. 2.1 показана зміна молярної теплоємності NaNO_3 при нагріванні, яка вимірювалася калориметричним методом. Графік $C_P = f(T)$ має λ -подібну форму. Пікове значення теплоємності відповідає температурі 649 К, зміна ентропії при переході $\Delta S = 5,27$ Дж/моль·К. Гістерезис кривої $C_P = f(T)$ не виявляється; таким чином, перехід $\beta \rightarrow \alpha$ є оборотним.

Перехід $\beta \rightarrow \alpha$ для нітрату натрію виявляється методом диференціального термічного аналізу, тобто спостерігається тепловий ефект. Проте твердження про наявність переходу ромбічної модифікації NaNO_3 у тригональну, як правило, не підтверджується результатами інших, більш пізніх робіт, і про існування ромбічної модифікації нітрату натрію даних немає.

При подальшому підвищенні температури настає плавлення, яке проходить при $T = 579,2 \text{ К}$; $579,8 \text{ К}$; 577 К ; 581 К ; 583 К ; 592 К . Теплота плавлення складає $15,75 \dots 15,9 \text{ кДж/моль}$. При плавленні відбувається збільшення міжмолекулярних відстаней, внаслідок чого густина речовини зменшується.

Густина NaNO_3 у розплавленому стані (при температурі, близькій до температури плавлення) складає 1910 кг/м^3 . При плавленні NaNO_3 у розплаві утворюються антикристалічні асоціативні комплекси, що забезпечують більш тісне зближення аніонів і катіонів у молекулі, ніж у кристалічній решітці.

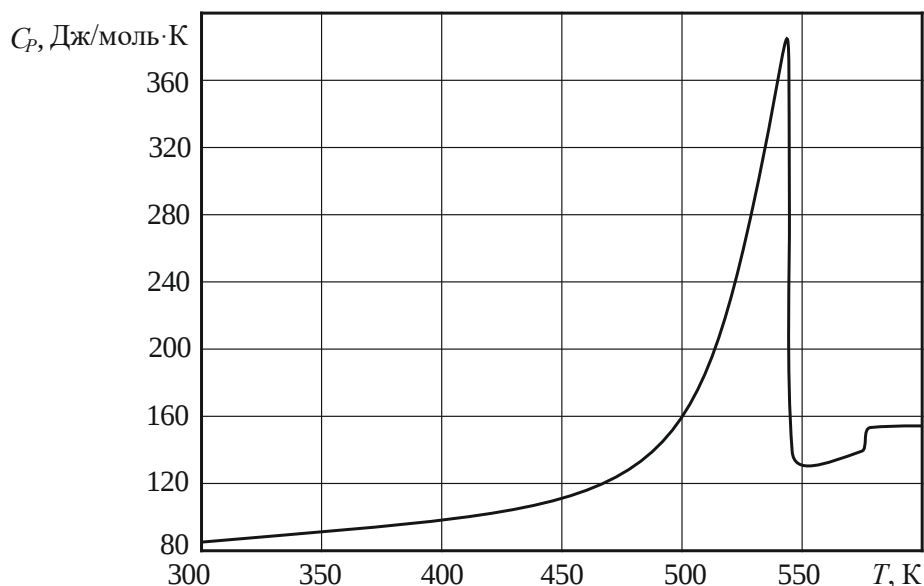


Рисунок 2.1 – Залежність молярної теплоємності нітрату натрію від температури

Хімічний зв'язок між атомами в іонах NO_3^- є дуже міцним, завдяки чому нітрати-іони залишаються стійкими при плавленні. Це підтверджується рентгенівськими і нейтронографічними дослідженнями.

Зміна густини розплавленого нітрату натрію (кг/м^3) залежно від температури описується емпіричною залежністю:

$$\rho = (2,320 - 0,715 \cdot 10^{-3} T) \cdot 10^3. \quad (2.1)$$

Залежність справедлива в діапазоні температур 590...700 К з відносною похибкою порядку 1 %.

Отримано залежність густини від температури в діапазоні температур $T = 588...773$ К:

$$\rho = (1,914 - 0,00068(T - 308)) \cdot 10^3. \quad (2.2)$$

В'язкість розплавленого нітрату натрію змінюється залежно від температури за такою емпіричною закономірністю:

$$\eta = 10,41 \cdot 10^{-5} \exp \frac{3886}{T} \text{ (Па}\cdot\text{с)}. \quad (2.3)$$

Поверхневий натяг σ розплавленого нітрату натрію, обчислений методом визначення максимального тиску в бульбашці і методом відриву пластинки, виражається наступною залежністю:

$$\sigma = (138,8 - 0,0613T) \cdot 10^{-3} \text{ (Н/м)}. \quad (2.4)$$

Існує наступна залежність для поверхневого натягу зневодненого NaNO_3 , отримана методом виміру максимального тиску в бульбашці:

$$\sigma = (134,4 - 0,059(T - 273)) \cdot 10^{-3} \text{ (Н/м)}. \quad (2.5)$$

Залежність може використовуватися в діапазоні температур 592...783 К.

Для розплавленого NaNO_3 отримана залежність питомої електропровідності χ від температури:

$$\chi = (-1,5713 + 4,3835 \cdot 10^{-3} T) \cdot 10^{-2} \text{ (Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}. \quad (2.6)$$

Ця емпірична залежність справедлива при $T = 583,2...691,2$ К з відносною похибкою 1 %.

Подальше підвищення температури викликає розкладання нітрату натрію, початок і характер протікання якого великою мірою залежать від тиску, середовища і ряду інших факторів.

Насипна густина NaNO_3 для визначених розмірів частинок, вологості і глибини прошарку представлена у табл. 2.2.

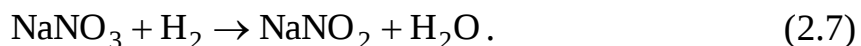
Хімічні властивості. Кристали нітрату натрію безбарвні. Після подрібнення порошок набуває білого кольору. Він добре розчиняється у воді та є гігроскопічним. Розчинність у воді збільшується з підвищенням температури. Цією властивістю користуються при відділенні нітрату натрію від інших речовин, які не розчиняються у воді.

Таблиця 2.2 – Насипна густина NaNO_3

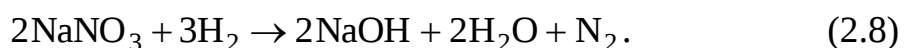
Розмір часток, мм	Вологість окислювача, %	Глибина нижнього прошарку, м	Насипна густина, кг/м ³	
			верхнього прошарку	нижнього прошарку
0,08...4,0	1,5	11,8	1250	1300

Нітрат натрію розчиняється у етиловому і метиловому спирті та гліцерині.

При впливі водню нітрат натрію відновлюється до нітриту:



Коли водень у надлишку, відновлення нітрату натрію йде більш глибоко з утворенням лугу:



Гігроскопічна точка NaNO_3 – 27 %. Тиск пари води над насиченим розчином NaNO_3 при температурі 293 К дорівнює 1795,5 Па. Залежність гігроскопічності NaNO_3 від температури представлено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Залежність гігроскопічності NaNO_3 від температури

Температура, К	283	288	293	298	303	313	323
Тиск парів води, Па	948,29	1310,05	1799,49	2331,49	3152,1	4496,73	8273,93
Відносна вологість повітря над розчином NaNO_3 , %	78,0	77	74,4	72,4	70,1	67,3	

Розчинність NaNO_3 у воді та густина розчину представлені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Розчинність NaNO_3 у воді та густина розчину

T, K	255,3	263	268	273	283	293	303	323	373	473	582
Розчинність у кг на 0,1 кг води	0,0156	0,0333	0,0613	0,0727	0,0799	0,0876	0,0961	0,1141	0,176	0,495	–
Густина розчину, кг/м ³	–	–	–	1352	–	–	–	1469	1507	–	–

Основні характеристики порошків нітрату натрію. На відміну від металевих порошків, дисперсність окиснювачів (наприклад, нітрату натрію), що виробляються хімічними підприємствами, взагалі не регламентується державними стандартами. Це пов'язано з тим, що будь-які відхилення технологічних параметрів при отриманні окиснювачів роблять різний вплив на зростання кристалів [18, 19, 96, 97, 109]. В результаті можливий випуск продукції, що має істотно різний склад за розмірами частинок від партії до партії. Тому підготовка окиснювачів перед використанням їх як компонентів піротехнічних сумішей обов'язково передбачає сушку, подрібнення і подальший ситовий аналіз, як і у разі металевих порошків. При цьому в лабораторній практиці при вивченні впливу дисперсності порошків нітрату натрію на процес горіння сумішей і ефективність дії виробів на їх основі знаходять практичне застосування результати ситового розсіювання, оброблені у вигляді так званої середньої крупності d_N (мкм), що визначається сумою часток середніх діаметрів всіх фракцій порошку. Математичний вираз для d_N має наступний вигляд

$$d_N = \sum_{i=1}^n m_i \cdot d_i, \quad (2.9)$$

де $d_i = \frac{d_{\xi_{min}} + d_{\xi_{max}}}{2}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) – середні діаметри фракцій, мкм; m_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – відносний вміст фракції з відповідними середніми діаметрами. Значення d_N для використовуваного нітрату натрію представлені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Характеристики порошків нітрату натрію

Розмір частинок, мкм		
$(d_{ок})_{max}$	$(d_{ок})_{min}$	d_N
280	160	220
160	125	142,5
125	110	117,5
112	100	106
100	0	50

2.3 Фізико-хімічні властивості титану та основні характеристики його порошків

В якості металевого пального в розглянуватих сумішах використовувалися порошки титану, які випускаються промисловістю [8, 14, 55, 72, 95].

Фізичні властивості. Титан – елемент 4 групи періодичної системи. Атомна маса – 47,9. Електронна оболонка титана має будову $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. В підгрупі d третього шару, згідно умовам квантування, може знаходитися до 10 електронів. Поява електронів в четвертому шарі до заповнення попереднього, третього, дозволяє віднести титан до перехідних металів. Таким чином, титан має 4 валентних електрони. Відрив чотирьох електронів вимагає значної енергії, тому іон Ti^{4+} не існує і з'єднання чотиривалентного титана звичайно включають зв'язки ковалентного характеру.

З'єднання з більш низькими станами окиснення: - 1, 0, 2, 3 легко окиснюються у Ti^4 повітрям, водою або іншими реагентами. Потенціали іонізації Ti складають: перший – 6,83 еВ; другий – 13,57 еВ; третій – 27,47 еВ; четвертий – 43,24 еВ; п'ятий – 99,8 еВ. Радіус неіонізованого атома титана дорівнює $1,436...1,46 \cdot 10^{-10}$ м.

Титан є тугоплавким сріблясто-білим металом. Він має дві алотропічні модифікації, що позначаються α та β . Температура алотропічного перетворення для чистого титана складає 1155 К, теплота перетворення 2807...3561 Дж/г-ат.. Модифікація α - Ti має гексагональну кристалічну решітку $D_{6h}^4 - C6/mmc$. При 298 К параметри наступні: $a = 2,95 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 4,6833...4,69 \cdot 10^{-10}$ м, міжатомна відстань $2,89...2,95 \cdot 10^{-10}$ м. Модифікація β - Ti має кубічну об'ємно центровану решітку $O_h^9 - Im\bar{3}m$ з величиною параметру (при 1173 К) $3,3065...3,32 \cdot 10^{-10}$ м. На температуру переходу α -фази у β -фазу в сильному ступені впливають добавки інших металів. Введення ряду перехідних металів (ніобію, танталу, молібдену, заліза, марганцю і ін.) знижує температуру переходу і робить β -фазу в деяких випадках стійкою навіть при кімнатній температурі.

Інші домішки (Al, В, O_2 , N_2 , С), навпаки, стабілізують α -фазу і підвищують температуру поліморфного перетворення.

За густиною титан займає проміжне положення між такими металами, як алюміній та залізо. Густина α -титана при 293 К складає $4505...4540$ кг/м³, а β -титана при 1173 К – 4320 кг/м³. Атомна теплоємність кристалічного α -титана при нормальній температурі складає $c_{p298}^0 = 25,06$ Дж/г-ат.·К. Залежність атомної теплоємності від температури в діапазоні температур 298...1155 К виражається таким чином: $c_p = 5,28 + 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot T$.

На рис. 2.2 показана залежність атомної теплоємності титана від температури. Стрибок теплоємності при $T = 1143...1163$ К пов'язаний з алотропічним перетворенням. Теплоємність β -модифікації Ti при

температурах вище 1173 К майже не залежить від температури і дорівнює $31,53 \pm 0,02$ Дж/г-ат.·К. Коефіцієнт лінійного розширення титана при кімнатній температурі складає $\alpha = (8,15 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Значення α при інших температурах наведені у табл. 2.6.

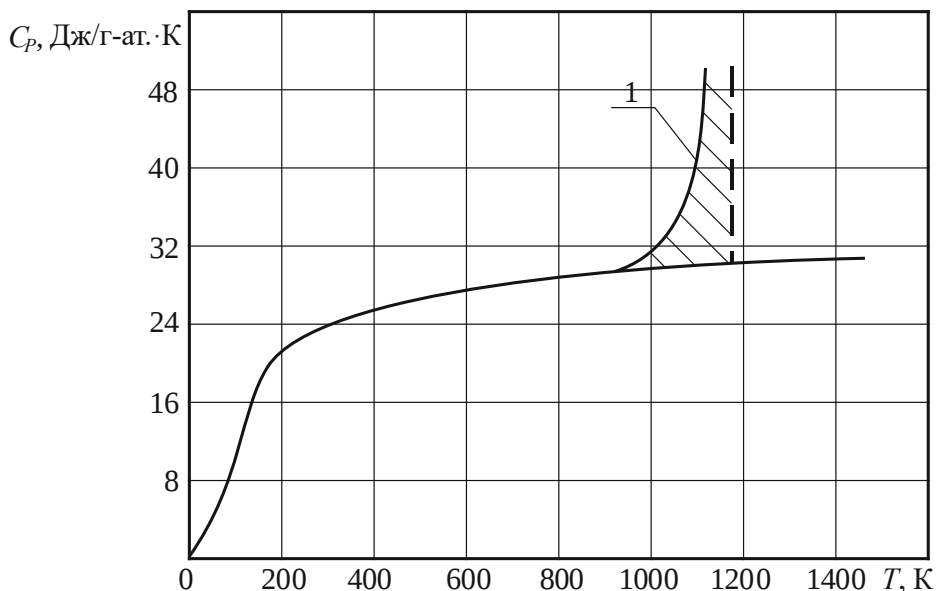


Рисунок 2.2 – Залежність атомної теплоємності титана від температури за даними різних робіт: 1 – максимум $C_p = 125,7$ Дж/г-ат.·К

Таблиця 2.6 – Коефіцієнт лінійного розширення титана (середні значення при нагріві від 293 К)

T, K	373	473	573	673	773	873	973	1073
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	8,30	8,80	9,20	9,50	9,75	9,90	9,95	10,05

Теплопровідність титану, особливо в області температур нижче 273 К, в сильному ступені залежить від чистоти металу. В діапазоні температур 300...1100 К коефіцієнт теплопровідності, за результатами численних досліджень, змінюється слабо і лежить в межах 16,76...25,14 Дж/м·с·К. Такий

широкий розкид значень пояснюється різною чистотою металу, використаного в дослідженнях.

Термодинамічні характеристики титану в твердому стані наведені у табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Термодинамічні характеристики титану

T, K	Теплоємність C_p , Дж/г-ат.·К	Ентропія S , Дж/г-ат.·К	Тепловміст $H - H_0$, Дж/г-ат.·К	Вільна енергія $-\frac{F_T - H_0}{T}$, Дж/г-ат.·К
50	4,760	1,735	64,149	0,452
100	18,578	8,225	560,203	2,623
150	19,626	15,302	1424,181	5,807
200	22,295	21,348	2478,385	8,954
250	23,937	26,514	3636,920	11,967
298,16	25,039	30,729	4818,081	14,573
400	27,109	38,238	7448,144	19,617
600	29,372	49,610	13123,080	27,738
800	30,252	58,199	19169,250	34,232

Механічні властивості чистого йодидного титану (99,95 % Ti): межа міцності $\sigma_g = (2,2...3,1) \cdot 10^8$ Н/м²; межа текучості $\sigma_{0,2} = (1,0...1,9) \cdot 10^8$ Н/м²; відносьне подовження $\delta = 40...72$ %; модуль пружності $E = 7,720 \cdot 10^{10}$ Н/м²; твердість $HB = (8,1...10,1) \cdot 10^8$ Н/м². Для титану, отриманого магністермічним методом: $\sigma_g = (4,4...6,9) \cdot 10^8$ Н/м²; $\sigma_{0,2} = (3,1...5,5) \cdot 10^8$ Н/м²; $\delta = 20...30$ %; $E = (10,614...11,674) \cdot 10^{10}$ Н/м²; модуль зсуву $G = 4,562 \cdot 10^{10}$ Н/м²; $HB = (13,7...21,6) \cdot 10^8$ Н/м².

Температура плавлення чистого титану коливається від 1938 К до 1998 К. Надійовішім є значення 1938 ± 5 К. Теплота плавлення титану дорівнює $2,1 \cdot 10^4$ Дж/г-ат. Ентропія плавлення S_f складає 7,5 кДж/моль·К, збільшення об'єму при плавленні – 3,2 %. Теплоємність при плавленні

зменшується від 51,9 Дж/г-ат·К до 49,0 Дж/г-ат·К. Коефіцієнт поверхневого натягнення рідкого Ті при температурі плавлення дорівнює 1,390 Н/м.

Внаслідок виключно високої хімічної активності титану при високих температурах визначення його характеристик в рідкому і газоподібному стані представляє великі труднощі. Тому його властивості в цих станах вивчені слабо.

Температура кипіння лежить між 3300 К та 3808 К. Прихована теплота випаровування титана $(4,29...4,71) \cdot 10^5$ Дж/моль. Теплота сублімації при 298 К складає $(4,71 \pm 0,02) \cdot 10^5$ Дж/моль. Тиск парів титану при сублімації у вакуумі описується формулою:

$$\lg P = -\frac{24200}{T} + 7,3. \quad (2.10)$$

В табл. 2.8 представлені розрахункові значення термодинамічних функцій газоподібного титану.

Пружність парів титану апроксимується наступною формулою:

$$\lg\left(\frac{P}{133}\right) = A \cdot T^{-1} + B \cdot \lg T + C \cdot T + D. \quad (2.11)$$

Значення констант A, B, C, D представлені в табл. 2.9.

Хімічні властивості. При звичайних температурах титан хімічно інертний і надзвичайно стійкий до корозії, що дозволяє використовувати його як конструкційний матеріал для роботи в агресивних середовищах. При високих температурах (порядку декількох сотень К) титан проявляє вельми високу хімічну активність, обумовлену розчинністю в ньому багатьох елементів і протіканням структурних перетворень.

Таблиця 2.8 – Термодинамічні функції газоподібного титану

T, K	Вільна енергія $-\frac{F_T - H_0}{T}$, Дж/моль·К	Тепловміст $H_T - H_0$, Дж/г-ат·К	Ентропія S , Дж/моль·К	Теплоємність C_p , Дж/моль·К
200	145,003	5051,5	170,269	26,5235
298,16	155,135	7550,0	180,455	24,4637
500	168,036	12240,7	192,514	22,3918
1000	184,498	23070,6	207,568	21,3535
1600	191,009	36143,4	217,788	22,6373
2000	200,253	45566,3	223,038	24,5660
3000	209,747	73052,7	234,099	30,5036
4000	217,059	106526,6	243,690	36,3105

Таблиця 2.9 – Значення констант A, B, C, D твердого β -титану ($> 1173 K$)

A	B	C	D
- 27017	- 6,77	0,61	32,51

При високих температурах титан здатний з'єднуватися з більшістю неметалів (воднем, галогенами, киснем, азотом, вуглецем, кремнієм, сіркою, бромом). Нітрид TiN , карбід TiC та бориди TiB , TiB_2 , що утворюються при цьому дуже стійкі, тверді і тугоплавкі.

Титан утворює тверді розчини з рядом хімічних елементів (табл. 2.10).

При введенні домішок у кількостях, що перевищують граничну розчинність при даній температурі, утворюються хімічні з'єднання: TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , Ti_3N , Ti_4N , Ti_3N_2 , TiN , Ti_5N_6 , Ti_3N_4 , Ti_3N_5 , TiN_2 , TiH , TiH_2 , TiC , Ti_5Si_3 , $FeTi$, $MnTi$ та ін.

Розчинність водню в титані має специфічну особливість: вона сильно залежить від тиску газу (H_2) в навколишньому середовищі.

Якщо титан знаходиться в стані α , то рівноважний тиск P (Па) при температурі T (К) і концентрації водню в металі C (ваг. %) виражається залежністю:

$$\lg\left(\frac{P}{133}\right) = 2 \cdot \lg C + 7,343 - \frac{47320}{T}. \quad (2.12)$$

Таблиця 2.10 – Максимальна розчинність деяких домішок у α та β -модифікаціях титану

Домішки	α -модифікація		β -модифікація	
	T, K	Розчинність при даній температурі, ваг. %	T, K	Розчинність при даній температурі, ваг. %
O ₂	293...1873	14,5	1933	2
N ₂	1323	7,40	—	—
C	1193	0,48	2023	0,8
Fe	863	0,20	1358	25
Si	1033	0,36	1603	3
Mn	823	0,50	1448	33
H ₂	593	0,17	853	2

Основні характеристики титанового порошку. В процесі отримання титану металотермічним, кальцієгідридним та електролітичним методами, а також рафінуванням титану частина продукту отримується у вигляді порошку. Вихід порошкоподібного металу при магнієтермічному методі складає близько 1 %, а при натрієтермічному – 50...60 %.

Форма частинок порошку може бути різноманітною. Електролітичний порошок має дендритну структуру. Частинки порошку титану, отриманого кальцієгідридним методом, мають форму, близьку до сферичної. В табл. 2.11 наводяться дані по питомій поверхні порошків титанової губки в залежності від фракційного складу та методу отримання.

Таблиця 2.11 – Питома поверхня титанових порошків, м²/кг

Фракція, 10 ⁻³ м	Метод отримання титану			
	Магнієтермічний	Натрієтермічний	Первинний електроліз	Рафінування
+ 2,5	330	570	610	350
- 2,5 + 1,6	420	570	—	380
- 1,6 + 1,0	510	650	—	490
- 1,0 + 0,63	590	740	1170	700
- 0,63 + 0,40	770	740	2060	890
- 0,40 + 0,32	780	700	2540	840
- 0,32 + 0,25	800	770	2570	850
- 0,25 + 0,16	820	830	2680	760
- 0,16 + 0,10	900	880	2790	740
- 0,10 + 0,063	970	940	3130	910
- 0,063 + 0,05	1000	1000	—	990
- 0,05	1000	1700	4610	1100

Вельми тонкий порошок титану можна отримати розкладанням гідриду титану в вакуумі при температурі, більшій 573...673 К. При цьому використовується ефект термічної нестабільності гідриду титану. Реакція його розкладання протікає по рівнянню



У ряді випадків застосовується помел і подрібнення губки та компактного титану.

Чистий титан має добру ковкість та високу в'язкість, що утрудняє отримання порошків механічним подрібненням. Застосовується дроблення, вихрове подрібнення та стирання. Подрібнення порошку Ti у кульових млинах відбувається з додаванням змазок. Подальше видалення цих змазок з отриманого порошку є складним. В ряді випадків застосовують інертні наповнювачі, наприклад, галоїдні солі лужних металів або лід. В якості дисперсійного середовища при подрібненні у вібротлині використовується етиловий спирт.

Часто застосовується механічна обробка компактного титану струганням або фрезеруванням. Стружку додатково подрібнюють у дробарках або кульових млинах у інертній атмосфері.

Відомий також спосіб отримання титанових порошків методом розпилення. Цим методом отримуються сферичні частинки титану. Титан розпиляється при обертанні розплавленого дугою прутка металу, розміщеного у піч з інертним середовищем. В результаті отримуються порошки з малою питомою поверхнею та зниженим самоспалахуванням.

Для полегшення процесу подрібнення титану його гідрують – насичують воднем, який надає титану хрупкість. Для цього титанову стружку розміщують у спеціальний апарат та оброблюють чистим воднем при 723...773 К. Отриманий продукт подрібнюють у кульовому млині та розсіюють. Фракцію з частинками менше 100 мкм дегідрують (дегазують) при температурі 973...1073 К. При цьому виникає спікання порошку, який знову піддається помелу; більш крупні фракції подрібнюються, а дрібні – дещо збільшуються у розмірах. При низьких температурах дегазації (773...873 К) спікання запобігається, але порошок містить підвищену кількість водню. Для надання порошку титану пірофорності вміст водню збільшується до 0,425 %.

В табл. 2.12 показана зміна питомої поверхні порошку в процесі дегідрування.

Таблиця 2.12 – Зміна питомої поверхні при дегідруванні порошку Ti

Фракція, 10^{-3} м	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{кг}$	
	Гідрид титану	Дегідрований порошок
- 0,50 + 0,315	—	228
- 0,315 + 0,25	114	242
- 0,25 + 0,16	360	266
- 0,16 + 0,10	490	313
- 0,10 + 0,05	640	345
- 0,05	1380	737

Метод гідрування застосовується для отримання дешевих порошків Ті з відходів. До таких порошків вже не пред'являються високі вимоги по вмісту домішок та технологічним властивостям.

Густина титанових порошків, отриманих різними методами, складає: 4520...4540 кг/м³ (електролітичний); 4280 кг/м³ (кальцієгідридний); 4530...4550 кг/м³ (дегідрований з губки); 4500...4520 кг/м³ (дегідрований з ВТ1); 3760...4060 кг/м³ (гідрований).

Таблиця 2.13 – Гранулометричний та хімічний склад титанових порошків

Марка порошку	Питома поверхня по приладу Дерягіна, м ² /кг	Гранулометричний склад, %			Вміст активного титану, не менше %	Вміст домішок, не менше %						
		Залишок на ситі, номер				Азот	Вуглець	Водень	Нікель + залізо	Кремній	Кальцій	Хлор
		028	010	0045								
ПТС	90	Не більше 1,0	Не визна-чається	Не менше 25,0	98,92	0,07	0,07	0,35	0,4	0,1	0,08	0,06
ПТД	120	0,0	Не більше 1,0	Не менше 15,0	98,92	0,07	0,07	0,35	0,4	0,1	0,08	0,07
ПТДД	130	Не визна-чається	0,0	Не менше 1,0	98,97	0,07	0,07	0,40	0,4	0,1	0,08	0,08
ГТ	—	—	—	—	—	—	—	Не менше 3,3	—	—	—	—

Порошок титану (МРТУ 14-2-56-66), який широко застосовується, виготовляється кальцієгідридним методом. За гранулометричному та хімічному складу цей порошок ділиться на марки ПТС (порошок титановий середній), ПТД (порошок титановий дрібний), ПТДД (порошок титановий дуже дрібний) та ГТ (порошок гідрованого титану). Властивості цих порошків вказані у табл. 2.13.

Гранулометричний та хімічний склади порошку марки ГТ залежать від марки вихідного порошку. Насипна маса титанових порошків знаходиться в межах 900...1200 кг/м³.

2.4 Основні характеристики зразків ущільнених нітратно-металевих сумішей

Зразки сумішей одержували різними видами ущільнюючого формування, головним чином, пресуванням [108-110]. Це необхідно для отримання заданої густини спресованого зразка. При цьому коефіцієнт ущільнення $K_Y = \frac{\rho_c}{\rho_{max}}$ (ρ_c – густина зразка (досягнута), ρ_{max} – максимально можлива густина зразка) для зразків, що розглядаються, складає 0,9...0,95, тобто зразки сумішей, що використовуються, мали практично максимальні значення K_Y і були газонепроникними [19, 97].

Діаметр пресованих зразків сумішей складав $d = 2...3 \cdot 10^{-2}$ м. При цьому для забезпечення стійких режимів горіння зразків сумішей висоти запресовок при вказаних діаметрах складали: $h = 3...4 \cdot 10^{-2}$ м.

Згідно експериментальним дослідженням [61, 97, 109] основні теплофізичні властивості сумішей (об'ємна теплоємність C_{Vc} , Дж/(м³·К) і коефіцієнт теплопровідності λ_c , Вт/(м·К)) роблять істотний вплив на характер процесу їх горіння. При цьому найдокладніші і систематизовані дані про C_{Vc} та λ_c можна знайти в роботах [19].

Основу розглядуваних сумішей складають механічні суміші з порошків титану та нітратовмісного окиснювача, для оцінки їх об'ємної теплоємності застосовується наступна адитивна формула [95-97]

$$C_{Vc} = \xi_{Ti} \cdot C_{VTi} + \xi_N \cdot C_{VN}, \quad (2.14)$$

де ξ_{Ti} , ξ_N – відносні масові вмісти у суміші відповідно металевого пального і окиснювача; C_{VTi} , C_{VN} – об'ємні теплоємності металу і окиснювача.

При цьому теплофізичні характеристики розглядуваних піротехнічних сумішей ($C_{Vc}(T)$, $\lambda_c(T)$) в діапазоні температур $T = 300 \dots 800$ К апроксимуються наступними залежностями (відносна похибка 8...10 %) [19, 61]:

$$C_{Vc}(T) = C_{V0} \cdot T^\nu, \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}; \quad (2.15)$$

$$\lambda_c(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (2.16)$$

де $\nu = 0,31$; $C_{V0} = 1,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_0 = 2,25$ – емпіричні коефіцієнти.

На практиці співвідношення компонентів в суміші кількісно оцінюється так званим коефіцієнтом надлишку окиснювача, який характеризує ступінь відхилення даної системи від системи стехіометричного складу:

$$\alpha = \frac{\xi_N}{\xi_M \cdot l_c}, \quad (2.17)$$

де $l_c \cong 2,9$ – стехіометричний коефіцієнт [19]). При цьому суміші з $\alpha < 1$ вважаються перебагаченими металевим паливом, при $\alpha > 1$ – перебагаченими окиснювачем, а у випадку $\alpha = 1$ – система є стехіометричною.

2.5 Методи досліджень та піротехнічне обладнання, що моделює процеси загоряння та розвиток горіння сумішей

Нижче представлено сучасні методики досліджень та стандартне піротехнічне обладнання [19, 20, 61, 97], що моделює вплив основних параметрів зовнішніх термодій (підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до $3 \cdot 10^7$ Па)) на вироби та процеси горіння зразків піротехнічних сумішей.

Методи експериментальних та теоретичних досліджень. Середнє значення швидкості горіння зразка суміші визначалося по формулі $u = \frac{h}{\tau}$, де h – висота зразка, τ – середній час згорання зразка. Для реєстрації початку та закінчення горіння зразка суміші найнадійнішими є безконтактні методи, при яких датчики, які сприймають зміни яких-небудь фізичних параметрів, не піддаються безпосередній дії високотемпературних продуктів згорання. До них перш за все відносяться методи, засновані на застосуванні датчиків теплового випромінювання.

Експериментальні дослідження з метою вибору місця розташування приймачів теплового випромінювання при спалюванні зразків сумішей на повітрі (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 залежить від ряду причин (неплощинності поверхні горіння, свічення конденсованих продуктів згорання, догорання оболонки тощо) і доходить до декількох секунд.

Значно більш чіткою і об'єктивною є реєстрація моменту закінчення процесу горіння фотодатчиком, розташованим напроти заднього торця зразка і фіксуючим момент виникнення свічення в отворі заднього торцевого

бронювання. Це дає можливість використовувати достатньо просту і доступну у виготовленні конструкцію зразка, відмінну від звичайної конструкції, широко освоєною піротехнічною промисловістю [19, 61, 97, 109], тільки наявністю отвору в торцевому бронюванні. Виконання отвору може проводитися без механічної обробки, з мінімальною зміною існуючої технології. За мірну базу при цьому приймається повна висота зразка. Вплив ділянок з нестаціонарністю процесу на початку і кінці горіння (кінцеві ефекти) може бути практично виключеним шляхом підбору відповідної висоти заряду.

Істотну роль при вимірюванні швидкості горіння відіграє спосіб запалювання. Основна вимога до способу запалювання – малий час запалювання (що визначається тепловим потоком) в поєднанні з одночасністю запалювання всієї поверхні зразка. Для запалювання зразків частіше за все застосовується електрична спіраль і порохове навішування. Крім того, відоме використання променистого нагріву (як джерело випромінювання застосовуються дугові печі і імпульсні лазери [19, 108]). Більш простими і такими, що забезпечують велику рівномірність запалювання є перші два способи.

З метою визначення оптимального способу запалювання була проведена велика кількість експериментів [19, 61]. Дослідженню піддавалися зразки пресованої спалахуваної суміші діаметром від 10^{-2} до $3 \cdot 10^{-2}$ м, отримані тиском пресування 100, 200 і 300 МПа. Для запалювання використовувалися ніхромові спіралі двох видів – циліндричні і плоскі, а також навішування зерненого спалахуваного складу, розміщені у спалахній камері пірогенного типу, з соплом, направленим на заряд, або розташовані у перкалевому мішечку безпосередньо біля торця заряду. Як зернене навішування випробуванням піддавалися спеціальні суміші, димний порошок ДРП і гвинтівковий порошок ВТ. Експерименти показали, що час запалювання і розповсюдження полум'я по всій поверхні зразка при підпалі спіралями у

декілька разів вище, ніж при використуванні зернистих навішувань, при цьому з останніх найефективнішим є димний порошок, розміщений біля торця зразка в спеціальній втулці з прорізами, які забезпечують обтікання торця продуктами згорання навішування.

Для знаходження концентраційних меж горіння (меж горіння по α): верхніх концентраційних меж горіння $\alpha_{ВПГ}$ і нижніх концентраційних меж горіння $\alpha_{НПГ}$ ($\alpha_{ВПГ} < 1 < \alpha_{НПГ}$) використовувалися перехідні суміші, що складаються з тих же компонентів, що і основні, але з меншим надлишком металу (при знаходженні $\alpha_{ВПГ}$) або з його великим вмістом (при знаходженні $\alpha_{НПГ}$). При цьому для визначення $\alpha_{ВПГ}$ (аналогічно $\alpha_{НПГ}$) використовувалася наступна формула [13, 19]:

$$\xi_{ВПГ} = \frac{\xi_{м1} + \xi_{м2}}{2}, \quad (2.18)$$

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 всі зразки; $\xi_{ВПГ}$ – відносний масовий вміст металу в системі, відповідний $\alpha_{ВПГ}$ (див. формулу (2.17)).

Для моделювання теплового впливу на піротехнічні вироби різних вогнищ пожежі використовувався керований ІЧ-нагрів кварцовими лампами типу КГМ – 220 – 1000 – 1 з застосуванням термодатчиків РИФ – 101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К [19, 22].

В експериментальних дослідженнях використовувалися наступні відомі методи фізико-хімічного аналізу [8, 14, 18, 19, 30, 55, 72, 95, 96, 109]: методи термогравіметричного аналізу; методи диференціально-термічного аналізу (ДТА); термодатні методи вимірювання температури горіння (використовувалися вольфрам-ренієві термодатчики зі спеціальними екранами,

які захищають їх від налипання конденсованих продуктів згорання [19, 61]); безконтактні методи фіксування початку та кінця горіння зразка суміші (температурні індикатори, фоточутливі елементи тощо); методи кінозйомки (кінокамера "Конвас-автомат" (швидкість зйомки 30 кадр/с)) і мікрозйомки (кінокамера СКС – 1М (швидкість зйомки 3000...5000 кадр/с)) процесу горіння сумішей та окремих металевих частинок.

Для дослідження фазового складу конденсованих продуктів згорання піротехнічних нітратно-титанових сумішей використовувалися сучасні методи рентгеноструктурного аналізу [31]. Зокрема, використовувався рентгенівський дифрактометр загального призначення ДРОН – 3 М (рис. 2.3), який містить наступні основні вузли (рис. 2.4): високовольтне джерело живлення, яке призначене для підведення до рентгенівської трубки високої напруги (до 50 кВ) та напруги накаливання катоду (струм трубки до 50 мА); дифрактометричний вузол, який складається з рентгенівської трубки з анодами з кобальту, заліза, міді, молібдену ($\text{Co} - 1,78892 \text{ \AA}$, $\text{Fe} - 1,93597 \text{ \AA}$, $\text{Cu} - 1,54051 \text{ \AA}$, $\text{Mo} - 0,70926 \text{ \AA}$), які розміщувалися у захисний кожух та гоніометра з блоком детектування (лічильником) – пристрою для відліку кутів повороту зразка та детектора по відношенню до первинного пучка рентгенівських променів, який забезпечує синхронний поворот зразка та лічильника навколо загальної вісі з потрібними кутовими швидкостями та їх окремий поворот навколо тієї ж вісі від електродвигунів чи вручну; лічильно-реєструючий та керуючий пристрій, в якому реєструються імпульси напруги, що виробляються лічильником при потраплянні в нього кожного кванта рентгенівського випромінювання.



Рисунок 2.3 – Загальний вигляд дифрактометра рентгенівського ДРОН – 3М: 1 – джерело рентгенівського випромінювання ИРИС – 0; 2 – комплекс керуючий дифрактометричний КУД – 1; 3 – захист

У використуваному дифрактометрі фазовий аналіз оснований на тому, що кожна речовина дає певний набір інтерференційних ліній, який не залежить від інших речовин, присутніх у зразку. Співвідношення інтенсивностей ліній даної фази не змінюється, хоча інтенсивність кожної лінії пропорційна вмісту фази у речовині. При цьому розглядуваний метод оснований на усуненні причин, що спричиняють відхилення від пропорційності між концентрацією фази та інтенсивністю інтерференційної лінії, по якій визначається вміст фази. Крім цього, в методі використовуються стандарти (еталони) елементів, які входять до складу досліджуваної речовини, так звані еталони чистоти “ХЧ” (хімічно чисті) (у проведених дослідженнях використовувався відомий метод “зовнішнього стандарту” (незалежного еталону) [18, 19, 31, 61]).

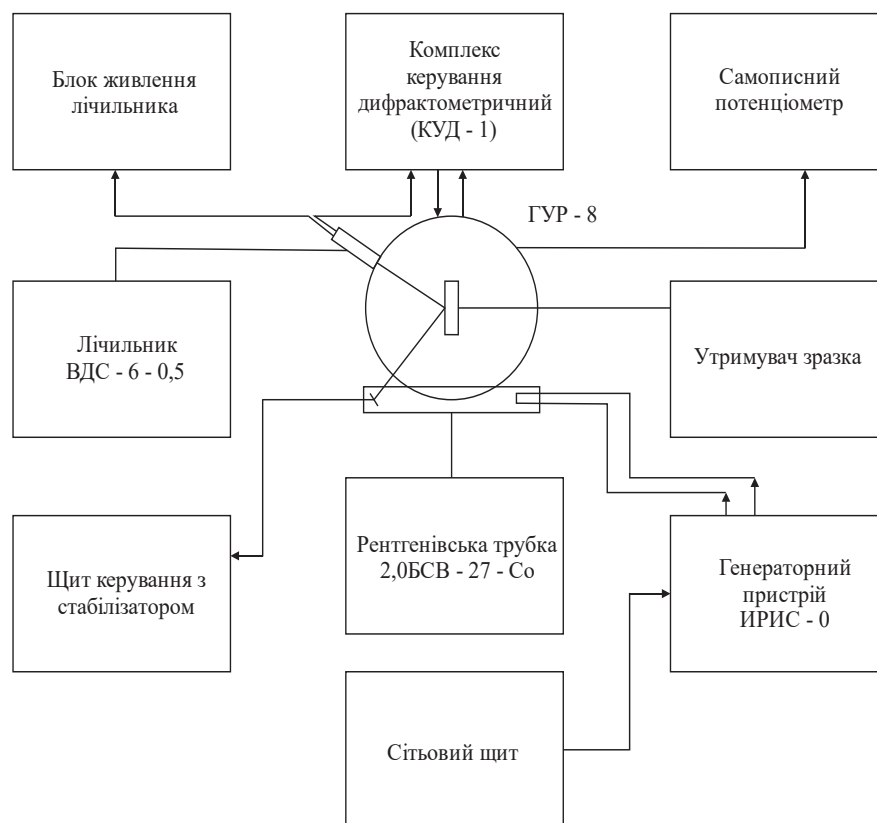


Рисунок 2.4 – Принципова схема дифрактометра рентгенівського ДРОН – 3М

В теоретичних дослідженнях використовувалися сучасні методи моделювання, чисельно-аналітичні методи розв'язання задач нелінійної теплопровідності і термостійкості (інтегральні перетворення Фур'є, методи розв'язання трансцендентних рівнянь, обчислення інтегралів і ін.), а також методи математичної обробки експериментальних даних (регресії, інтерполяції) [22-24, 48, 50, 54, 73].

Всі розрахунки по моделях проводилися в режимі діалогу і реального часу на комп'ютері з використанням стандартного програмного забезпечення [19, 61].

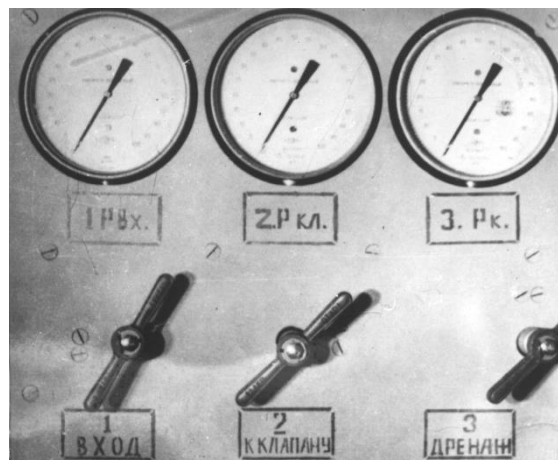
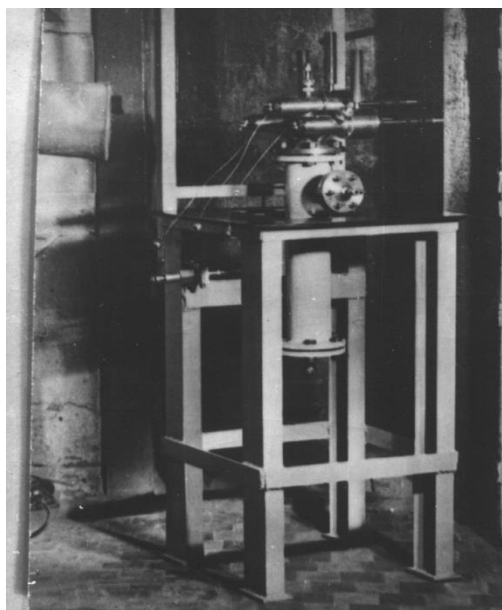
Установка, що моделює вплив підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до $3 \cdot 10^7$ Па) на швидкість розвитку процесу горіння сумішей [19, 20, 97]. Установка (рис. 2.5) призначена для одночасно спалювання трьох зразків. Точність підтримки робочого тиску в цій

установці складає $\pm 5 \%$. Установка включає прилад постійного тиску і систему нагріву, терморегулювання і реєстрації температури. Прилад постійного тиску (рис. 2.6) містить три камери згорання, з'єднані в один блок. Блок камер згорання сполучений з корпусом рідинного фільтра, який перед випробуванням заповнюється водою. Термостатизування зразків проводиться безпосередньо в камерах згорання перед спалюванням. При випробуванні прилад постійного тиску наддувається інертним газом. Всі три зразки запалюються одночасно. Продукти згорання, охолоджені і очищені від конденсованих частинок в рідинному фільтрі, поступають до клапана постійного тиску, керованого стислим газом.

Камера згорання (рис. 2.7) складається з корпусу 1, сполученого патрубком з загальною кришкою блоку камер. На тій частині камери, де розташований зразок 5, встановлюється знімний електронагрівач 3.

Електронагрівач складається з ніхромової спіралі, укладеної в ізоляційну кераміку. Корпус нагрівача – зварний, герметичний, виконаний з неіржавіючої сталі. Внутрішній простір між корпусом і спіраллю заповнений азбестовим набиванням. До нагрівального елемента підводиться змінна напруга 100...200 В.

Задня кришка камери має різьблення, в яке укручується фотодатчик для реєстрації моменту закінчення горіння зразка через отвір в донному бронюванні. Напроти зразка, на ділянці камери, що не піддається термостатизуванню, є місце для установки пірогенного запальника, змонтованого на вузлі. Для контролю і регулювання температури термостатизування в корпусі камери закарбована ХА-термопара, сполучена з системою терморегулювання, змонтованою на основі електронного регулюючого потенціометра ЕПР – 09МЗ.



б)

а)

Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд (а) і панель управління (б) установки

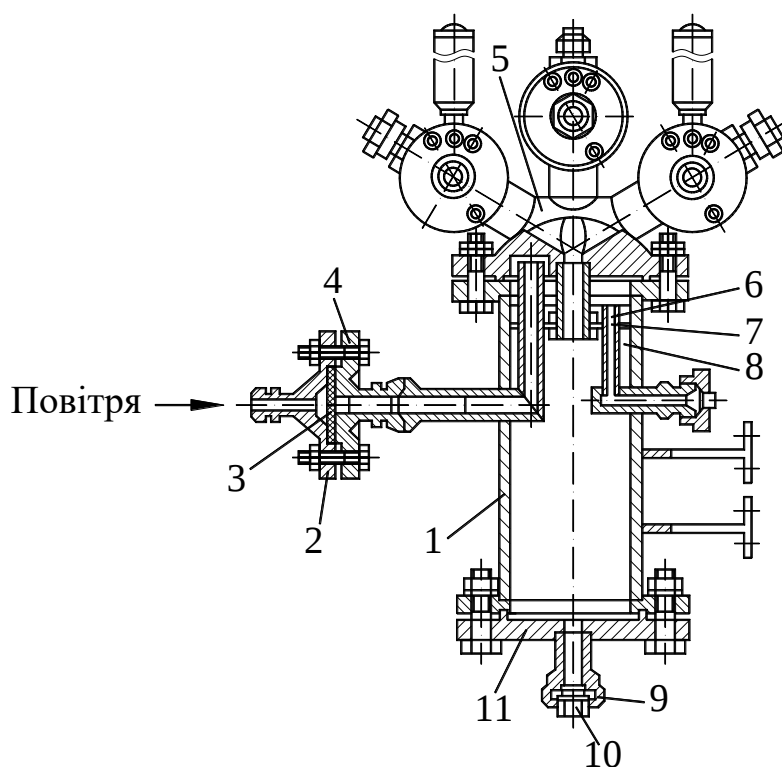


Рисунок 2.6 – Прилад постійного тиску установки: 1 – корпус фільтра; 2 – кришка клапана; 3 – мембрана; 4 – корпус клапана; 5 – блок камер згорання; 6 – зливний патрубок; 7 – механічний дисковий фільтр; 8 – вода; 9 – гайка; 10 – заглушка; 11 – кришка фільтра

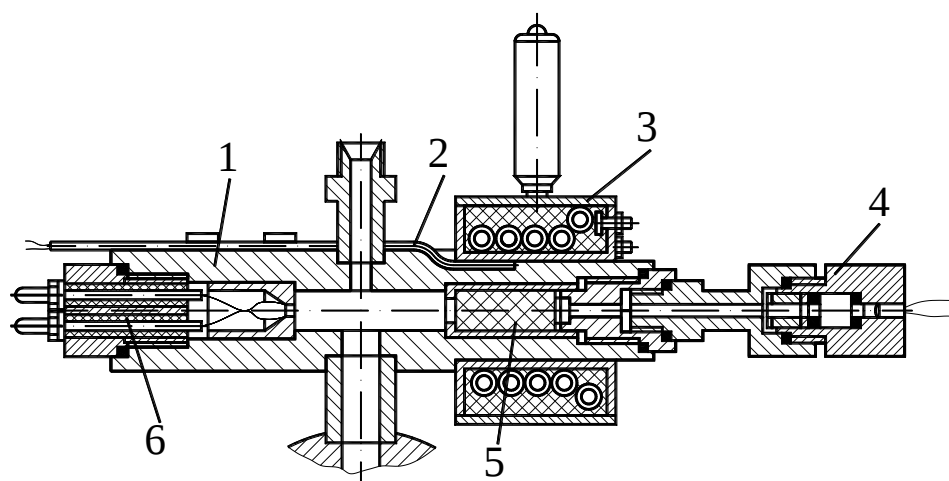


Рисунок 2.7 – Камера згорання установки: 1 – корпус камери; 2 – термопара; 3 – нагрівач; 4 – фотодатчик; 5 – зразок суміші; 6 – вузол електроконтактів із запальником електроконтактів 6.

Електронний регулюючий потенціометр є основним вузлом системи і служить для послідовного запису температури в трьох камерах установки на діаграмній стрічці, а також для видачі електричних сигналів на включення і виключення нагрівальних камер при досягненні заданих температур. Точність підтримки температури термостатування складає $\pm 2\%$. Для створення попереднього наддування перед спалюванням зразка установка забезпечена відповідною пневмосистемою, що складається з пневмоциліндра, редукторів, балонної батареї тощо. Одночасне спалювання в однакових умовах трьох зразків дозволяє знизити похибку у визначенні швидкості горіння до 2...3 %.

2.6 Висновки до розділу 2

1. Сформульовано загальну методику проведення теоретичних та експериментальних досліджень з поведінки частинок порошків титану та нітратовмісних окиснювачів в умовах зовнішнього нагріву, а також процесів загорання та розвитку горіння їх ущільнених сумішей в умовах зовнішніх

термічних впливів, що мають місце при пожежах у складських приміщеннях, при транспортуванні, а також при екстремальних умовах експлуатації піротехнічних виробів.

2. Сформовано керований комплекс стандартного піротехнічного обладнання, що дозволяє: моделювати зовнішні теплові впливи на піротехнічні вироби різних осередків пожежі за допомогою їх ІЧ-нагріву кварцовими лампами типу КГМ – 220 – 1000 – 1 з застосуванням термодатчиків РИФ – 101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К; моделювати процеси загоряння та розвитку горіння зразків піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах підвищених температур нагріву (до 800 К), зовнішніх тисків (до $3 \cdot 10^7$ Па) та на їх основі прогнозувати можливі вибухонебезпечні режими їх протікання.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНІХ ТЕРМОВПЛИВІВ НА ПОВЕРХНЮ ЗРАЗКІВ СУМІШЕЙ, ЇХ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ В УМОВАХ ПОЖЕЖ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ ВИРОБІВ

У даному розділі представлено результати теоретичних досліджень з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій (теплових потоків, часів їх дії та ін.), перевищення яких при експлуатації піротехнічних виробів призводить до руйнування зарядів нітратно-титанових сумішей (утворення тріщин, відшарувань та ін.), що призводить до зменшення їх міцності, а також до вибухонебезпечного розвитку їх займання при штатному спрацьовуванні виробів [40, 42, 113, 140-142].

За допомогою термодинамічних розрахунків встановлено залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату від технологічних параметрів (співвідношення компонентів, природи окиснювача та ін.) та зовнішніх умов (температури нагріву, тиску навколишнього середовища та ін.), що мають пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів при вимушеному спрацьовуванні виробів в умовах термічних впливів [38, 63, 121].

Також вперше проведено теоретичний аналіз процесу горіння ущільнених сумішей з порошків титану та нітрату натрію, на базі якого сформульовано нову модель їх горіння в умовах впливу зовнішніх термічних дій [38]. При цьому вперше досліджено закономірності впливу технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів) та параметрів зовнішніх дій на швидкість розвитку процесу горіння сумішей, визначено його стійкі режими, що не призводять до вибухонебезпечного розвитку горіння [67].

Адекватність розроблених математичних моделей та методів розрахунку характеристик теплофізичних процесів зовнішніх дій (значення температури T (К), термopужних напружень σ (Н/м²) по глибині зарядів, а також швидкості горіння піротехнічних сумішей u (м/с)) перевіряється шляхом зіставлення з результатами окремих експериментальних досліджень, які були проведені на устаткуванні й за методиками, зазначеними вище (див. розділ 2), а також з експериментальними даними, наведеними у інших роботах.

Усі чисельні експерименти для визначення впливу параметрів зовнішніх термодій на розглядувані характеристики теплофізичних процесів, а також температуру продуктів згоряння сумішей, вміст у них високотемпературного конденсату та швидкість горіння проводились за допомогою комп'ютерного забезпечення в режимі діалогу та реального часу з використанням необхідних фізико-механічних даних та стандартних пакетів прикладних програм [14, 18, 19, 55, 61, 95-97, 109].

3.1 Математичне моделювання процесу нагрівання зразків сумішей при заданих зовнішніх теплових потоках

Плоский зразок [40, 42, 141]. При зовнішній тепловій дії на поверхню зразка поступає рівномірно розподілений тепловий потік q_n (рис. 3.1). При цьому розглядається зразок, для якого $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$ (одномірність розподілу тепла углиб зразка), а також глибина зони термодії $\delta \approx H$ ($\delta = 2 \cdot \sqrt{a^2 \cdot \tau}$, де $a^2 = \frac{\lambda}{C_v}$ – коефіцієнт температуропровідності суміші (м²/с); C_v – об'ємна теплоємність (Дж/м³·К); λ – коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К); τ – час зовнішньої теплової дії, с), тобто враховується теплообмін на нижньому боці зразка. Також вважається, що тепловтрати за рахунок випромінювання знехтувано малі (внаслідок малих значень температури поверхні зразка (не більше 1000...1500 К [19, 61])).

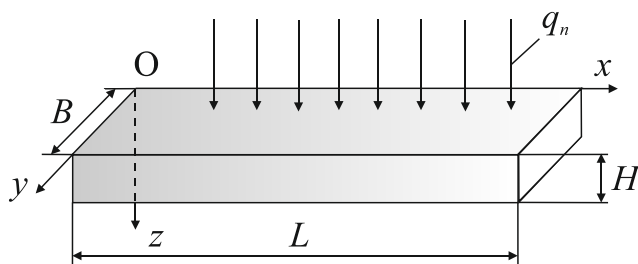


Рисунок 3.1 – Схема нагрівання плоского зразка зовнішньою тепловою дією: B , H , L – ширина, товщина та довжина пластини, м; $B < L$, $H < B$; q_n – зовнішній тепловий потік, Вт/м².

Для знаходження розподілу температури по товщині плоского зразка використовується відоме рівняння теплопровідності з початковими та граничними умовами [50, 54]:

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

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

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

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

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

Враховуючи залежності $C_V(T) = C_{V0} \cdot T^\nu$, $\lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu$ ($a_0^2 = \frac{\lambda_0}{C_{V0}}$) див.

розділ 2) та використовуючи стандартні методи інтегральних перетворень Фур'є [22], у підсумку маємо для функції $T(z, t)$ наступний вираз:

$$T(z, t) = \left\{ T_0^{v+1} + \frac{(v+1) \cdot q_n}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + \frac{2H}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{v+1}} \quad (3.5)$$

Для знаходження розподілів термопружних напружень по товщині плоского зразка при знайденому виразі для $T(z, t)$ використовується відомий вираз [23]:

$$\sigma(z, t) = \frac{\alpha_T \cdot E}{1 - \nu_n} \cdot \left(-T(z, t) + \frac{2}{H^2} \cdot (2H - 3z) \cdot \int_0^H T(z, t) dz - \frac{6}{H^3} \cdot (H - 2z) \cdot \int_0^H z \cdot T(z, t) dz \right), \quad (3.6)$$

де α_T , E , ν_n – температурний коефіцієнт лінійного розширення (K^{-1}), модуль Юнга (H/m^2) та коефіцієнт Пуасона суміші відповідно.

Циліндричний зразок [40, 140, 142]. Розглядаються суцільні протяжні циліндричні зразки радіуса R ($R \ll D$ – довжина циліндричного зразка) з суміші (рис. 3.2). Для значень R , які 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 зразок набагато менше його радіуса. Тоді цей зразок можна розглядати як необмежений циліндр, бокова поверхня якого нагрівається тепловим потоком q_n . Вважається, що здійснюється рівномірний нагрів поверхні зразка, тоді $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} \approx 0$. При цьому тепловіддача за рахунок конвекції та радіації не враховується.

Для знаходження розподілу температури по радіусу циліндричного зразка використовується стандартне рівняння теплопровідності для необмеженого циліндричного зразка [50, 54]:

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [\lambda(T) \cdot T], \quad t > 0, \quad 0 < r < R, \quad (3.7)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.8)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = q_n, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad T \Big|_{r=0} \neq \infty, \quad (3.10)$$

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

З врахуванням $C_V(T)$ та $\lambda(T)$, використовуючи стандартні методи інтегральних перетворень Фур'є [22], отримуємо наступний вираз для функції $T(r, t)$:

$$T(r, t) = \left\{ T_0^{v+1} + \frac{(v+1) \cdot q_n \cdot R}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{2a_0^2 \cdot t}{R^2} - \frac{1}{4} \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot I_0(\mu_n \frac{r}{R})}{\mu_n^2 \cdot I_0(\mu_n)} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R} \right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{v+1}}, \quad (3.11)$$

де μ_n – корні характеристичного рівняння $I_1(\mu) = 0$; I_0 , I_1 – функції Беселя відповідно нульового та першого порядку, табличні значення яких знаходяться у довідниках [73].

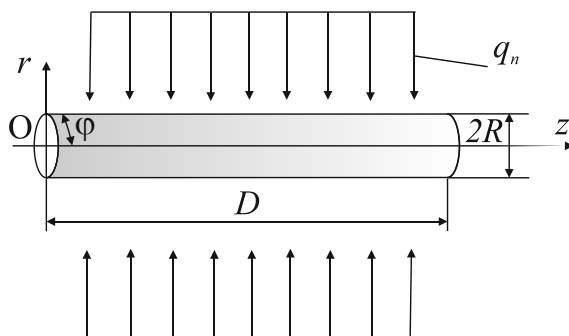


Рисунок 3.2 – Схема нагрівання циліндричного зразка зовнішньою тепловою дією: R , D – радіус та довжина елемента, м; q_n – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , z , φ – циліндричні координати.

Для знаходження компонентів термопружних напружень у циліндричному зразку (σ_{rr} , $\sigma_{\varphi\varphi}$, σ_{zz}) при заданому температурному полі $T(r, t)$ використовуються наступні стандартні вирази [23]:

$$\sigma_{rr} = \frac{\alpha_T \cdot E}{1 - \nu_n} \cdot \left(\frac{1}{R_w^2} \cdot \int_0^{R_w} r \cdot T dr - \frac{1}{r^2} \cdot \int_0^r r \cdot T dr \right), \quad (3.12)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = \frac{\alpha_T \cdot E}{1 - \nu_n} \cdot \left(-T + \frac{1}{R_w^2} \cdot \int_0^{R_w} r \cdot T dr + \frac{1}{r^2} \cdot \int_0^r r \cdot T dr \right), \quad (3.13)$$

$$\sigma_{zz} = \frac{\alpha_T \cdot E}{1 - \nu_n} \cdot \left(-T + \frac{2}{R_w^2} \cdot \int_0^{R_w} r \cdot T dr \right). \quad (3.14)$$

Півсферичний зразок [40, 42, 113]. Розглядаються суцільні півсферичні зразки з радіусом R_w (рис. 3.3). Для використовуваних на практиці значень R_w ($R_w = (20 \dots 60) \cdot 10^{-3}$ м) виконується умова $R_w \gg \delta = 2 \cdot (a_0^2 \cdot \tau)^{1/2}$, тобто глибина проникнення теплової хвилі у зразок набагато менше його радіуса, тоді його можна розглядати як симетричний сферичний зразок, зовнішня поверхня якого нагрівається тепловим потоком q_n . Розглядається тепловий потік, який рівномірно розподілений по зовнішній поверхні зразка ($\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$). В цьому випадку ми маємо симетричне відносно центра сфери температурне поле $T(r, t)$, тобто температурні поля верхньої та нижньої півсфер однакові. Вважається, що конвективні та радіаційні тепловтрати знехтувано малі.

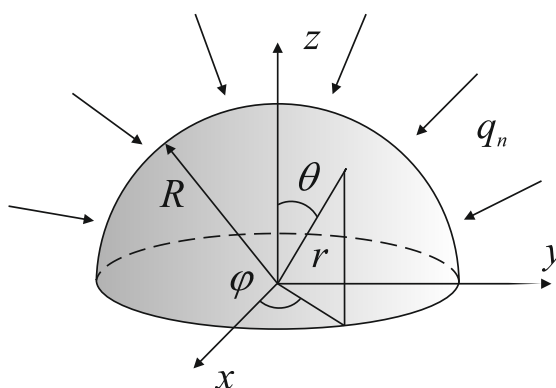


Рисунок 3.3 – Схема нагрівання півсферичного зразка зовнішньою тепловою дією: R_w – радіус елемента, м; q_n – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , θ , φ – сферичні координати.

Для знаходження розподілу температури по радіусу сферичного зразка використовується відоме рівняння теплопровідності у сферичній системі координат [50, 54]:

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \cdot \lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right], \quad t > 0, \quad 0 < r < R_w, \quad (3.15)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.16)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_w} = q_n, \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad T|_{r=0} \neq \infty. \quad (3.18)$$

Враховуючи залежності $C_V(T)$ та $\lambda(T)$, а також використовуючи стандартні методи розділення змінних Фур'є [22], отримуємо:

$$T(r,t) = \left\{ T_0^{v+1} + \frac{(v+1) \cdot q_n \cdot R}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{3a_0^2 \cdot t}{10R^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot R \cdot \sin(\mu_n \frac{r}{R})}{\mu_n^3 \cdot \cos(\mu_n) \cdot R} \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R}\right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{v+1}}, \quad (3.19)$$

де μ_n є коренем характеристичного рівняння $\mu = tg\mu$, значення якого розміщені у довідкових таблицях [73].

Для знайденого одномірного температурного поля $T(r,t)$ у сферичному зразку з внутрішнім радіусом R_w його термопружний стан визначається компонентами термопружних напружень $\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}$, для знаходження яких використовуються наступні вирази [23]:

$$\sigma_{rr} = \frac{2\alpha_T \cdot E}{(1-\nu_n) \cdot r^3} \cdot \left(\frac{r^3}{R_w^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot T dr - \int_0^r r^2 \cdot T dr \right), \quad (3.20)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{\alpha_T \cdot E}{1-\nu_n} \cdot \left(-T + \frac{2}{R_w^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot T dr + \frac{1}{r^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot T dr \right). \quad (3.21)$$

3.1.1 Визначення пожежонебезпечних руйнувань зразків сумішей при перевищенні меж міцності, передчасного загоряння та переходу до вибухового горіння

Отримані формули (3.5), (3.6), (3.11) – (3.14), (3.19) – (3.21) дозволяють за допомогою відомих фізико-технічних характеристик сумішей [14, 95-97, 109], а також стандартних пакетів прикладних програм [19,61], проводити розрахунки в діалоговому режимі та режимі реального часу на сучасних комп'ютерах розподілів температур та термopружних напружень у поверхневих шарах широкого класу зразків піротехнічних сумішей в різної геометричної форми та розмірів в залежності від основних параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку q_n та часу його дії t), а також визначати їх критичні значення [40, 42].

Плоский зразок. В результаті проведених розрахунків (рис. 3.4 – 3.6) було встановлено, що по товщині зразка термopружні напруження істотно нерівномірні: поблизу його поверхні мають місце стискаючі напруження ($\sigma < 0$, $|\sigma|_{max} = 4,9 \cdot 10^6 \dots 5,2 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ – для $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та $|\sigma|_{max} = 1,8 \cdot 10^6 \dots 3,4 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ – для $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), а на нижньому боці – розтяжні напруження ($\sigma > 0$, $|\sigma|_{max} = 1,3 \cdot 10^6 \dots 1,7 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ – для $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та $|\sigma|_{max} = 0,5 \cdot 10^6 \dots 1,3 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ – для $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). При цьому ступінь впливу параметрів зовнішніх термодій наступний: збільшення часу теплової дії від $t = 3 \text{ с}$ до $t = 15 \text{ с}$ призводить до зростання $|\sigma|_{max}$ у 1,9...4,1 рази – для $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та у 1,6...3,8 рази – для $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

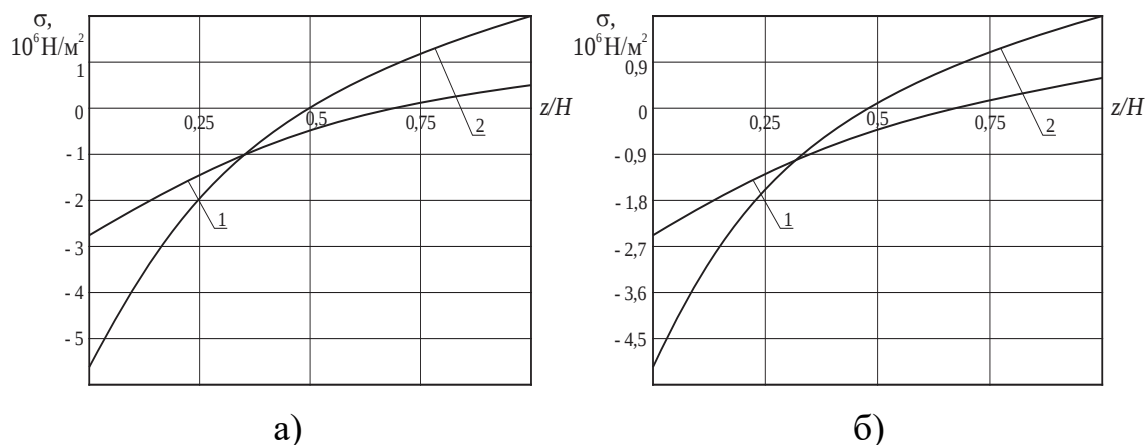


Рисунок 3.4 – Розподіл термічних напружень по товщині плоского зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) залежно від зовнішнього теплового потоку q_{n0} ($T_0 = 300 \text{ K}$; $B = 0,01 \text{ м}$; $H = 0,04 \text{ м}$; $L = 0,1 \text{ м}$; $t = 0,6 \text{ с}$; $\xi_{\text{Ti}} = 61 \%$; $K_Y = 0,8...0,85$; $d_N = 50 \text{ мкм}$; порошок титановий марки ПТМ): 1 – $q_n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 2,1 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$

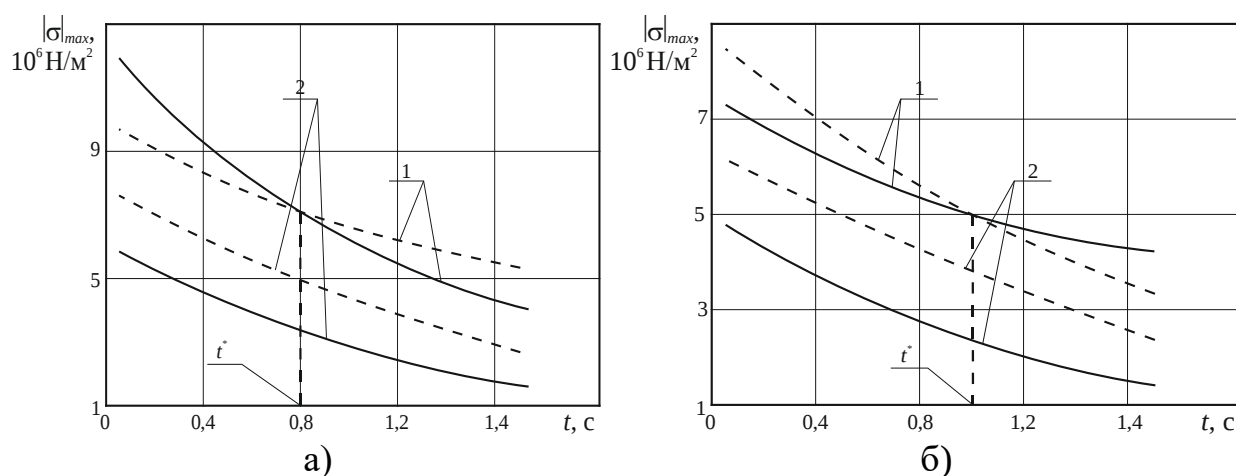


Рисунок 3.5 – Залежність модуля максимальних термопружних напружень $|\sigma|_{\max}$ у плоскому зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) від часу зовнішньої теплової дії для різних значень зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300 \text{ K}$; $B = 0,01 \text{ м}$; $H = 0,04 \text{ м}$; $L = 0,1 \text{ м}$; $\xi_{\text{Ti}} = 61 \%$; $K_Y = 0,8...0,85$; $d_N = 50 \text{ мкм}$; порошок титановий марки ПТМ): 1 – $q_n = 2,1 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; t^* – критичний час дії, с; ————— – результати розрахунків; - - - - - – межа міцності зразка суміші

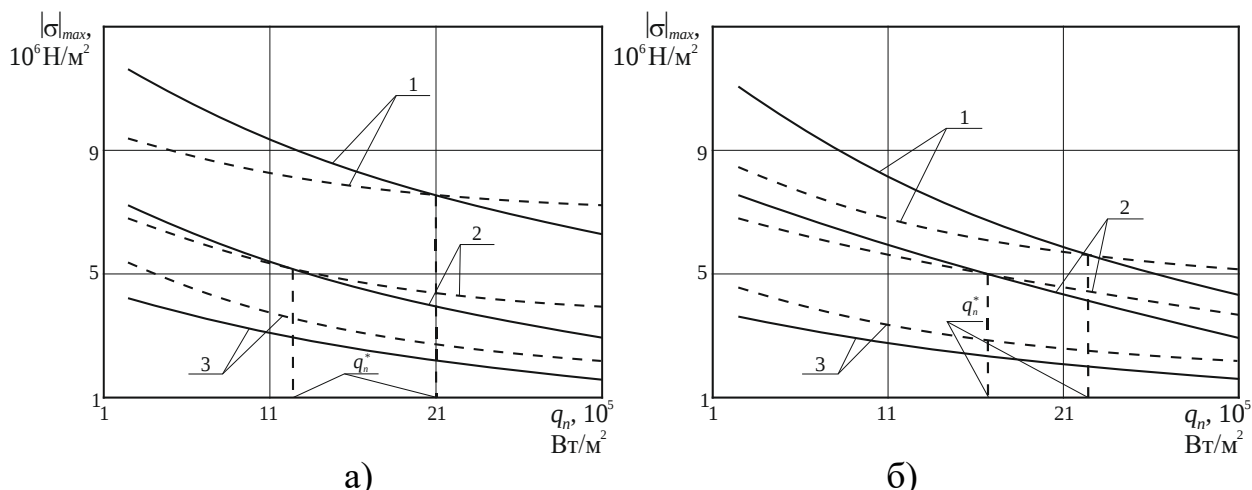


Рисунок 3.6 – Залежність модуля максимальних термopужних напруг $|\sigma|_{max}$ у плоскому зразку з $Ti + NaNO_3$ (а) та $Ti + Ba(NO_3)_2$ (б) від зовнішнього теплового потоку для різних часів його дії ($T_0 = 300$ К; $B = 0,01$ м; $H = 0,04$ м; $L = 0,1$ м; $\xi_{Ti} = 61$ %; $K_y = 0,8 \dots 0,85$; $d_N = 50$ мкм; порошок титановий марки ПТМ): 1 – $t = 1,4$ с; 2 – $t = 0,2$ с; 3 – $t = 0,85$ с; 4 – $t = 0,1$ с; q_n^* – критичні значення зовнішнього теплового потоку, Вт/м²; ————— – результати розрахунків; - - - - - – межа міцності зразка суміші

Циліндричний зразок. З результатів проведених розрахунків, представлених на рис. 3.7 – 3.9, впливає, що при зовнішньому нагріві елемента термічні напруження, за виключенням радіальних компонент, досягають найбільшого значення стискання з боку нагріву (при збільшенні зовнішнього теплового потоку q_n від $1,5 \cdot 10^5$ Вт/м² до $2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² значення $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{max}$ та $|\sigma_{zz}|_{max}$ зростають у 1,3...1,5 рази для $Ti + NaNO_3$, а для $Ti + Ba(NO_3)_2$ – у 1,7...2,3 рази). При цьому збільшення часу зовнішньої теплової дії t від 0,3 с до 1,5 с (для $Ti + NaNO_3$) та від 2 с до 15 с (для $Ti + Ba(NO_3)_2$) призводить до зростання величин $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{max}$ та $|\sigma_{zz}|_{max}$ відповідно у 1,9...2,2 рази та у 1,5...1,8 рази.

На нижньому боці елемента виникають максимальні розтяжні термічні напруження (при збільшенні зовнішнього теплового потоку q_n від

$1,5 \cdot 10^5$ Вт/м² до $2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² значення $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ та $|\sigma_{zz}|_{\max}$ зростають у 1,8...2,1 рази для Ti + NaNO₃, а для Ti + Ba(NO₃)₂ – у 2,2...2,4 рази). При цьому збільшення часу зовнішньої теплової дії від $t = 0,3$ с до 1,5 с призводить до зростання $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ та $|\sigma_{zz}|_{\max}$ у 1,4...1,6 рази для Ti + NaNO₃ та Ti + Ba(NO₃)₂.

Радіальні термічні напруження σ_{rr} досягають максимальних значень всередині зразка в точках $r^* / R_w \approx 0,49...0,52$ для розглядуваних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій: $q_n = 1,5 \cdot 10^5...2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² та $t = 0,3...14$ с.

Збільшення q_n та t у вказаних вище діапазонах зміни призводить до зростання максимальних значень термопружних напружень $(\sigma_{rr})_{\max}$ у 2,6...3,3 рази для Ti + NaNO₃ та у 2,4...3,2 рази для Ti + Ba(NO₃)₂. При цьому по усій товщині зразка радіальні термопружні напруження є розтяжними ($\sigma_{rr} > 0$).

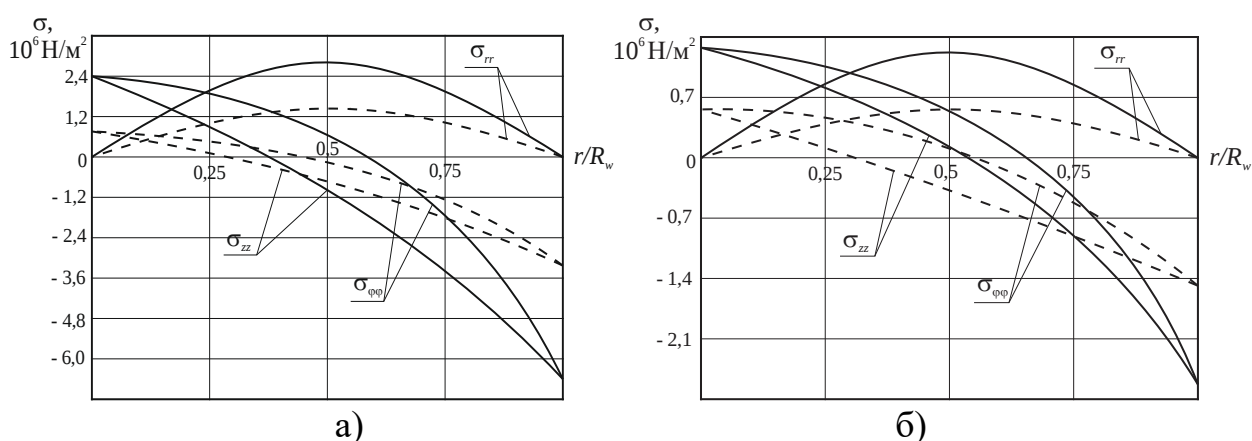


Рисунок 3.7 – Розподіл термопружних напружень по товщині циліндричного зразка з Ti + NaNO₃ (а) та Ti + Ba(NO₃)₂ (б) в залежності від величини зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300$ К; $R_w = 0,04$ м; $t = 0,5$ с; $\xi_{Ti} = 61$ %; $K_Y = 0,8...0,85$; $d_N = 50$ мкм; порошок титановий марки ПТМ):

————— — $q_n = 2,3 \cdot 10^6$ Вт/м²; - - - - - — $q_n = 1,5 \cdot 10^5$ Вт/м²

Півсферичний зразок. З розрахунків, представлених на рис. 3.10 – 3.12, випливає, що при зовнішній тепловій дії на поверхню півсферичного зразка максимальні термічні напруження стиснення виникають у його приповерхневих шарах з боку нагріву (при збільшенні зовнішнього теплового потоку q_n від $0,6 \cdot 10^5$ Вт/м² до $2,1 \cdot 10^6$ Вт/м² значення $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ зростають у 1,4...1,9 рази для Ti + NaNO₃, та у 1,4...1,7 рази для Ti + Ba(NO₃)₂). Збільшення часу зовнішньої теплової дії t від 0,2 с до 1,4 с (для Ti + NaNO₃) та від 3 с до 15 с (для Ti + Ba(NO₃)₂) призводить до зростання величини $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ у 1,4...1,7 рази.

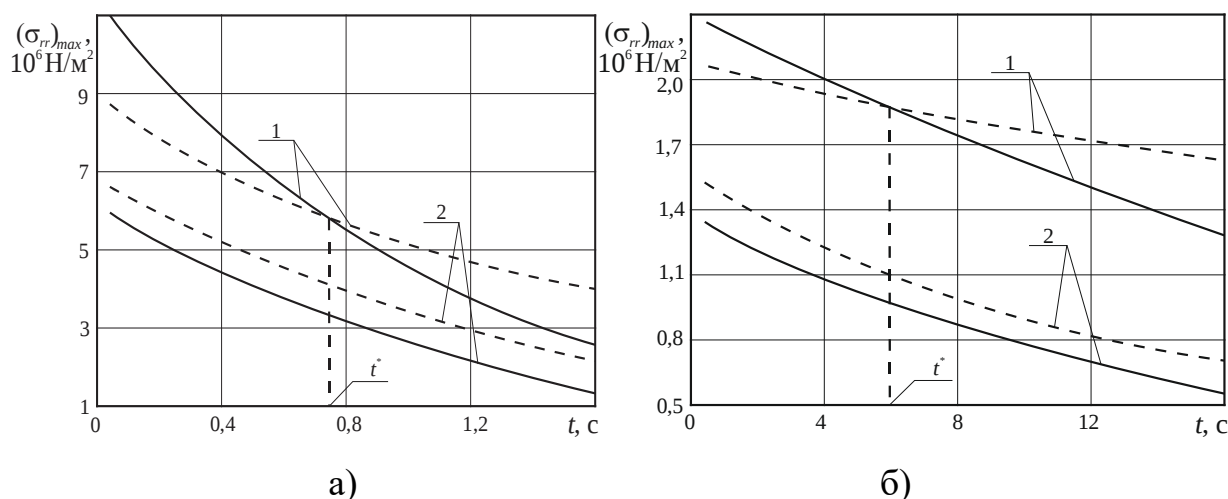


Рисунок 3.8 – Залежність максимальних термопружних напружень $(\sigma_{rr})_{\max}$ від часу зовнішньої теплової дії на поверхню циліндричного зразку з Ti + NaNO₃ (а) та Ti + Ba(NO₃)₂ (б) для різних значень зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300$ К; $R_w = 0,04$ м; $t = 0,5$ с; $\xi_{Ti} = 61$ %; $K_V = 0,8 \dots 0,85$; $d_N = 50$ мкм; порошок титановий марки ПТМ): 1 – $q_n = 2,3 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,3 \cdot 10^5$ Вт/м²; t^* – критичні значення часу дії; — — — — — межа міцності зразку

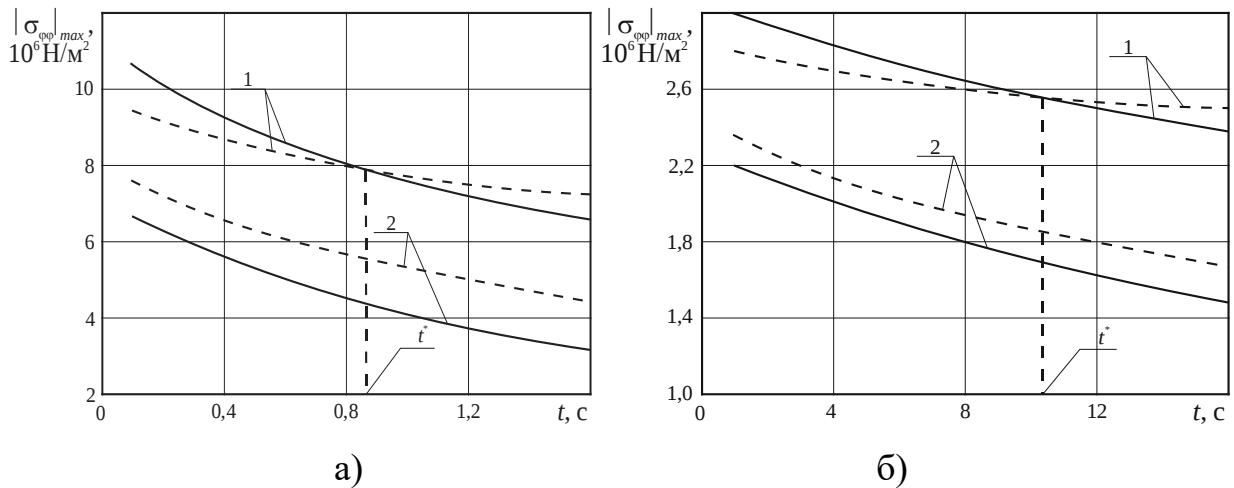


Рисунок 3.9 – Залежність модуля максимальних термопружних напружень $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ від часу зовнішньої теплової дії на поверхню циліндричного зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) для різних значень зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300 \text{ К}$; $t = 0,5 \text{ с}$): 1 – $q_n = 2,3 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; t^* – критичні значення часу дії; — — — — — межа міцності зразку

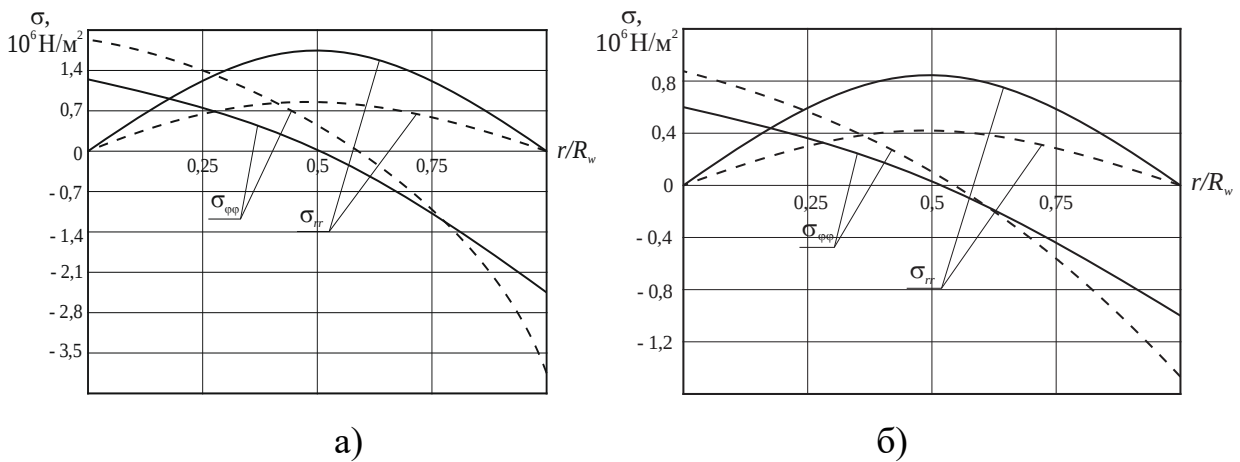


Рисунок 3.10 – Розподіл термопружних напружень по товщині півсферичного зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) в залежності від величини зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 0,03 \text{ м}$; $t = 0,3 \text{ с}$; $\zeta_{\text{Ti}} = 61 \%$; $K_Y = 0,8 \dots 0,85$; $d_N = 50 \text{ мкм}$; порошок титановий марки ПТМ): — — — — — $q_n = 2,2 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; — — — — — $q_n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$

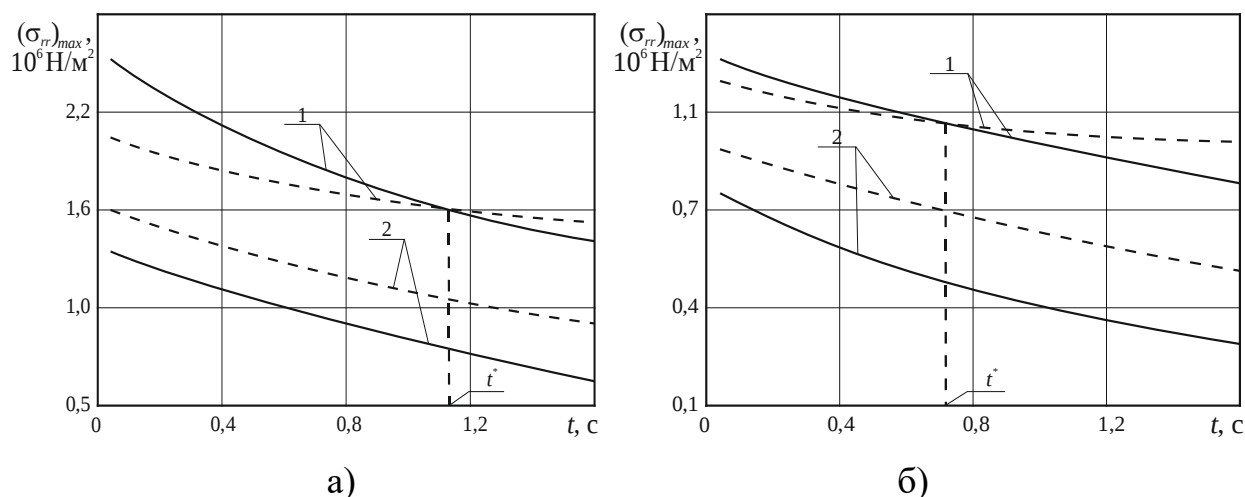


Рисунок 3.11 – Залежність максимальних термопружних напружень $(\sigma_{rr})_{max}$ від часу зовнішньої теплової дії на поверхню півсферичного зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) для різних значень зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 0,04 \text{ м}$; $t = 0,5 \text{ с}$): 1 – $q_n = 2,2 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; t^* – критичні значення часу дії; — — — — — межа міцності зразку

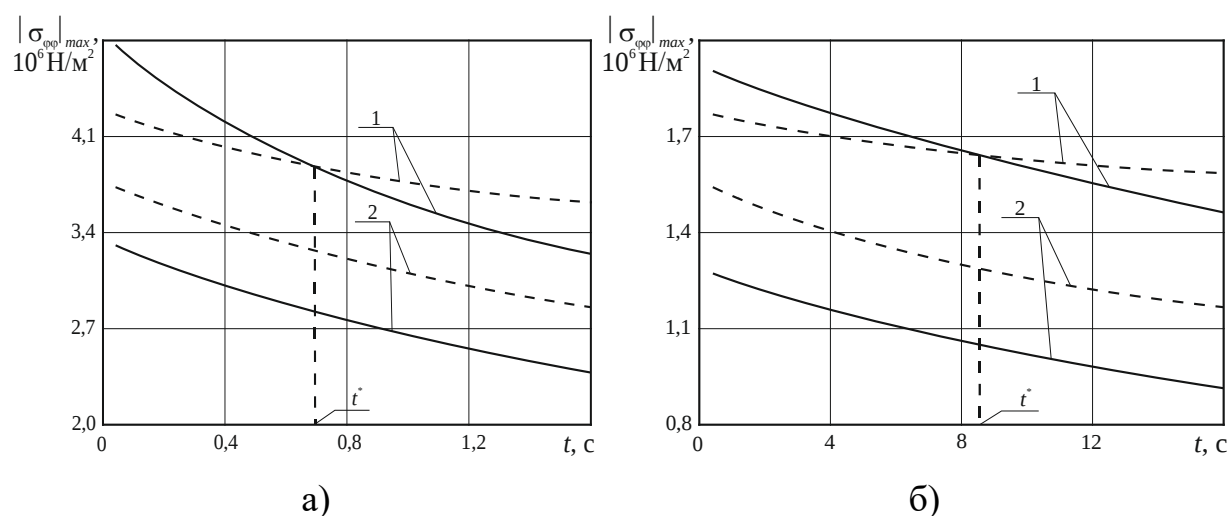


Рисунок 3.12 – Залежність модуля максимальних термопружних напружень $|\sigma_{\phi\phi}|_{max}$ від часу зовнішньої теплової дії на поверхню півсферичного зразку з $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) для різних значень зовнішнього теплового потоку ($T_0 = 300 \text{ К}$; $t = 0,5 \text{ с}$): 1 – $q_n = 2,2 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; t^* – критичні значення часу дії; — — — — — межа міцності зразку

На нижньому боці сферичного зразка також виникають максимальні розтяжні термічні напруження (при збільшенні зовнішнього теплового потоку q_n від $1,5 \cdot 10^5$ Вт/м² до $2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² значення $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ зростають у 1,3...1,6 рази для Ti + NaNO₃, а для Ti + Ba(NO₃)₂ – у 1,3...1,7 рази). При цьому збільшення часу зовнішньої теплової дії від $t = 0,2$ с до 16 с призводить до зростання $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ у 1,5...1,8 рази для Ti + NaNO₃ та Ti + Ba(NO₃)₂.

При цьому радіальні термічні напруження σ_{rr} також досягають максимальних значень всередині зразка в точках $r^* / R_w \approx 0,50...0,52$ для $q_n = 1,5 \cdot 10^5...2,3 \cdot 10^6$ Вт/м² та $t = 0,2...16$ с. Збільшення q_n та t призводить до зростання максимальних значень термopужних напружень $|\sigma_{\varphi\varphi}|_{\max}$ та $(\sigma_{rr})_{\max}$ у 1,6...1,7 рази для Ti + NaNO₃ та у 1,8...2,2 рази для Ti + Ba(NO₃)₂. Крім цього по усій товщині елемента радіальні термopужні напруження є розтяжними ($\sigma_{rr} > 0$).

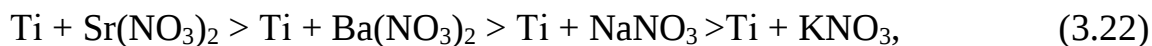
3.2 Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату

Усі дослідження проводились за допомогою методів термодинамічного аналізу процесу горіння сумішей з врахуванням фазової нерівноважності їх продуктів згоряння [17, 60, 69].

3.2.1 Визначення залежностей температури продуктів згоряння сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

По даним термодинамічних розрахунків [38, 121] температура продуктів згоряння сумішей суттєво залежить від співвідношення

компонентів та зовнішнього тиску (рис. 3.13, 3.14) і має максимум $T_{\text{max}} = 3286...4598$ К, що лежить у області $\alpha = \alpha_{T_{\text{max}}} = 0,97...1,02$. Збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па для усіх α призводить до зростання T_{max} : для суміші Ti + NaNO₃ – від 3291 К до 4193 К; для суміші Ti + KNO₃ – від 3286 К до 4147 К; для суміші Ti + Sr(NO₃)₂ – від 3344 К до 4598 К; для суміші Ti + Ba(NO₃)₂ – від 3320 К до 4514 К. Встановлено, що температура продуктів згоряння сумішей на верхній ($\alpha_{\text{ВМГ}} = 0,3$) та нижній ($\alpha_{\text{НМГ}} = 1,4$) концентраційних межах горіння при зміні тиску від 10^5 Па до 10^7 Па змінюється в залежності від природи окиснювача наступним чином: для суміші Ti + NaNO₃ – від 1744 К до 2698 К та від 2516 К до 3019 К; для суміші Ti + KNO₃ – від 1610 К до 2497 К та від 2405 К до 2844 К; для суміші Ti + Sr(NO₃)₂ – від 1806 К до 2809 К та від 2621 К до 3586 К; для суміші Ti + Ba(NO₃)₂ – від 1793 К до 2756 К та від 2528 К до 3521 К. З результатів розрахунків. Представлених на рис. 3.15, 3.16 впливає, що для розглядуваних сумішей при надлишку металевого пального ($\alpha < 1$) збільшення зовнішнього тиску призводить до підсилення залежності $T_c(\alpha)$, а у випадку надлишку окиснювача ($\alpha > 1$) – навпаки, вже до її послаблення. Аналіз залежностей $T_{\text{max}}(P)$ для розглядуваних сумішей (рис. 3.17) показує, що за ступенем їх послаблення суміші розташовуються у вигляді наступного ряду:



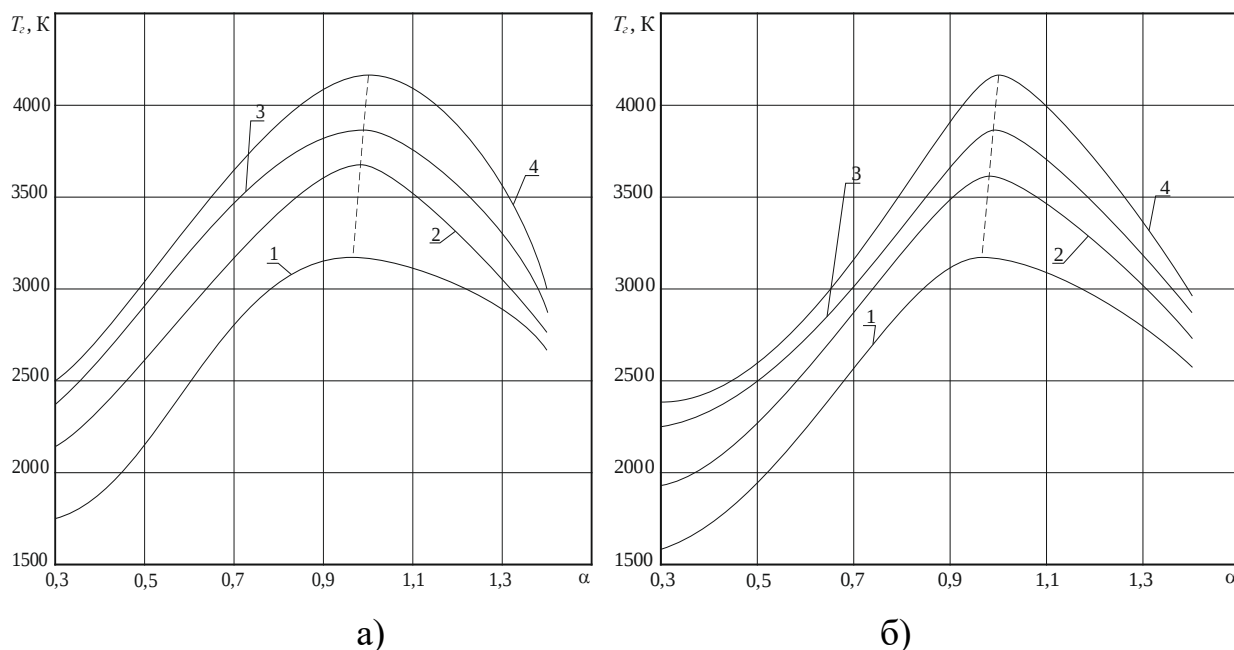


Рисунок 3.13 – Залежності температури продуктів згоряння сумішей $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ (а) та $\text{Ti} + \text{KNO}_3$ (б) від коефіцієнта надлишку окиснювача при тисках: 1 – $P = 10^5$ Па, 2 – $P = 10^6$ Па, 3 – $P = 5 \cdot 10^6$ Па, 4 – $P = 10^7$ Па

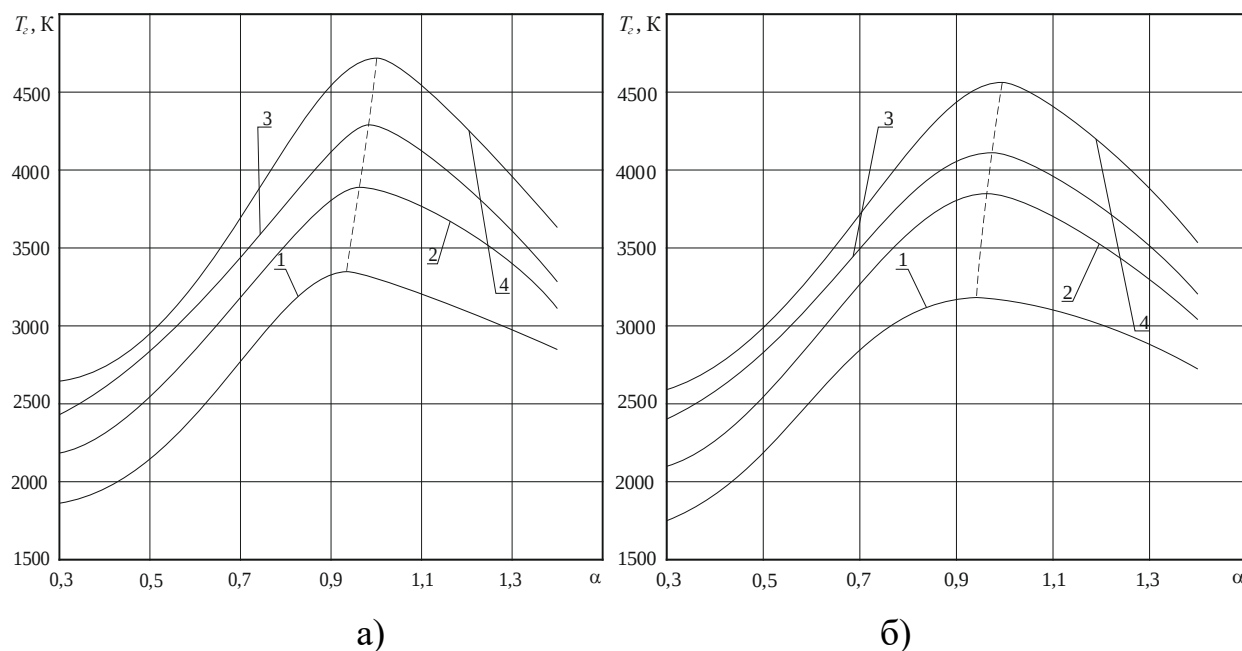


Рисунок 3.14 – Залежності температури продуктів згоряння сумішей $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (а) та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (б) від коефіцієнта надлишку окиснювача при тисках: 1 – $P = 10^5$ Па, 2 – $P = 10^6$ Па, 3 – $P = 5 \cdot 10^6$ Па, 4 – $P = 10^7$ Па

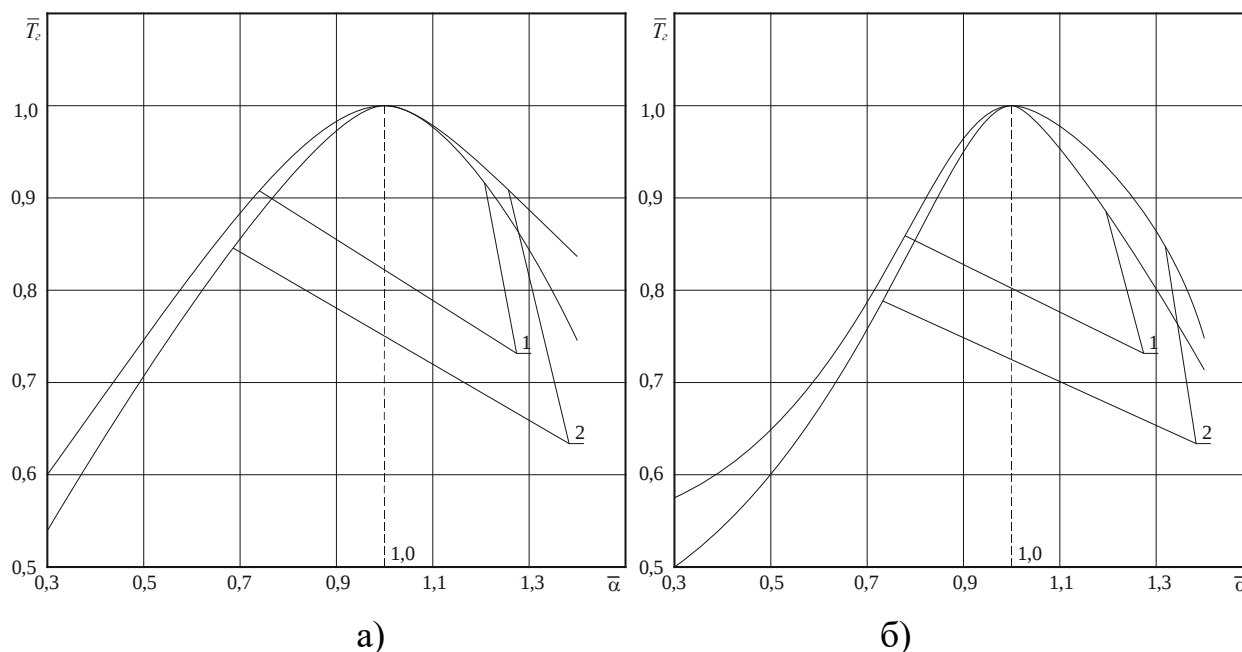


Рисунок 3.15 – Залежність безрозмірної температури продуктів згоряння $\bar{T}_c$ ($\bar{T}_c = \frac{T_c}{T_{c\max}}$, де $T_{c\max}$ – максимальне значення T_c) сумішей Ti + NaNO₃ (а) та Ti + KNO₃ (б) від безрозмірного коефіцієнта надлишку окиснювача $\bar{\alpha}$ ($\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{\alpha_{T\max}}$, де $\alpha_{T\max}$ – значення α при максимальній температурі продуктів згоряння) при тисках: 1 – $P = 10^6$ Па, 2 – $P = 10^7$ Па

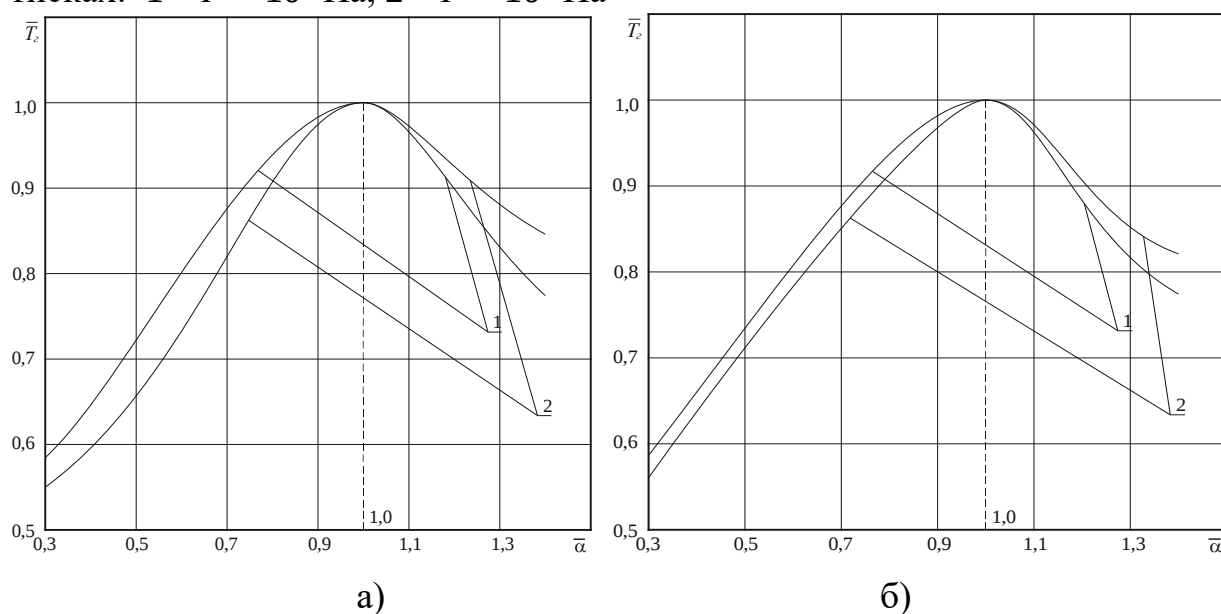


Рисунок 3.16 – Залежність безрозмірної температури продуктів згоряння $\bar{T}_c$ сумішей Ti + Sr(NO₃)₂ (а) та Ti + Ba(NO₃)₂ (б) від безрозмірного коефіцієнта надлишку окиснювача $\bar{\alpha}$ при тисках: 1 – $P = 10^6$ Па, 2 – $P = 10^7$ Па

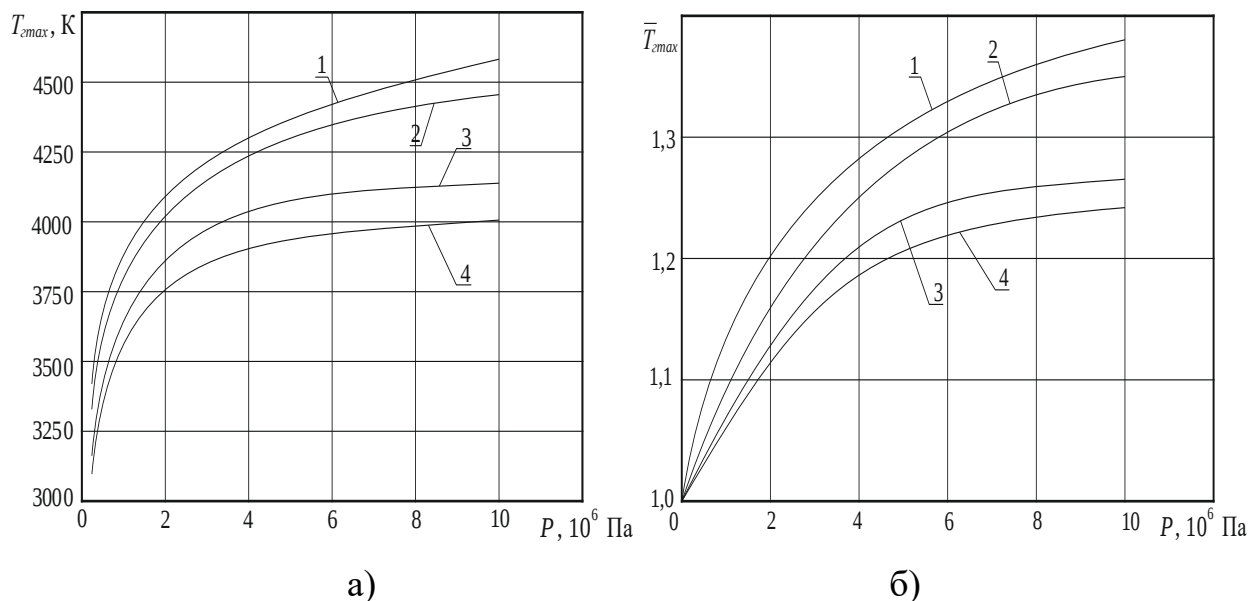


Рисунок 3.17 – Залежності максимальної T_{zmax} (а) та відносної T_{zmax} (б)

($\bar{T}_{zmax} = \frac{T_{zmax}}{T_{zmax}|_{P=10^5 \text{ Па}}}$, де $T_{zmax}|_{P=10^5 \text{ Па}}$ – значення T_{zmax} при тиску $P = 10^5 \text{ Па}$)

температур продуктів згоряння сумішей від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$):

1 – $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$; 4 – $\text{Ti} + \text{KNO}_3$

Вплив добавок органічних речовин на максимальну температуру продуктів згоряння суміші титан + нітрат натрію. Згідно з розрахунковими даними (рис. 3.18 – 3.21) введення у суміш добавки органічної речовини (парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену) у кількості до 20 % не відображається на основному характері залежності $T_{zmax}(\varepsilon)$: збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання величини T_{zmax} , наприклад, для парафіну – у 1,27... 1,77 рази, для стеарину – у 1,27...1,63 рази, для нафталіну – у 1,27...1,69 рази, для антрацену – у 1,27...1,68 рази. При цьому зі збільшення кількості добавки в діапазоні $\varepsilon = 0...20 \%$ залежності $T_{zmax}(P)$ для розглядуваної суміші помітно підсилюються: наприклад, при збільшенні тиску до 10^7 Па значення T_{zmax} зростають у 1,78 рази (для парафіну), у 1,75 рази (для стеарину) у 1,73 рази (для нафталіну), у 1,71 рази (для антрацену).

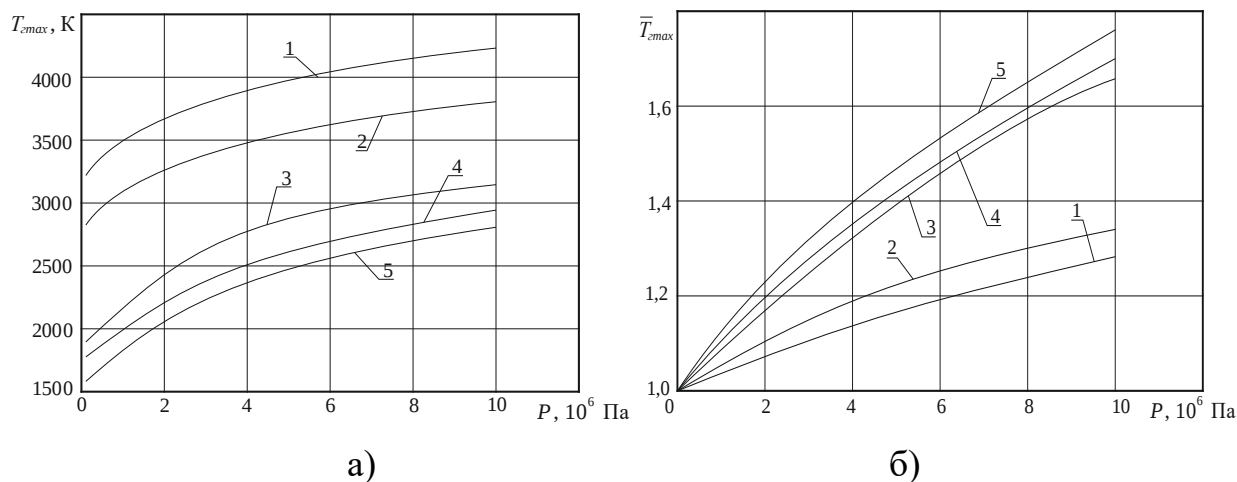


Рисунок 3.18 – Вплив добавки парафіну у склад суміші титан + нітрат натрію на залежності максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згоряння від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,1$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,2$

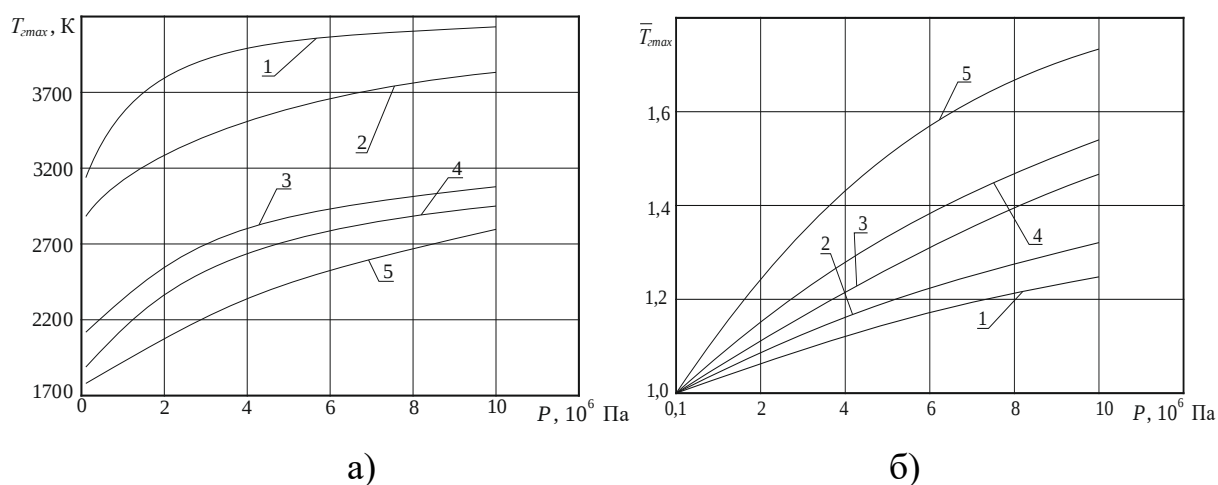


Рисунок 3.19 – Вплив добавки стеарину у склад суміші титан + нітрат натрію на залежності максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згоряння від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,1$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,2$

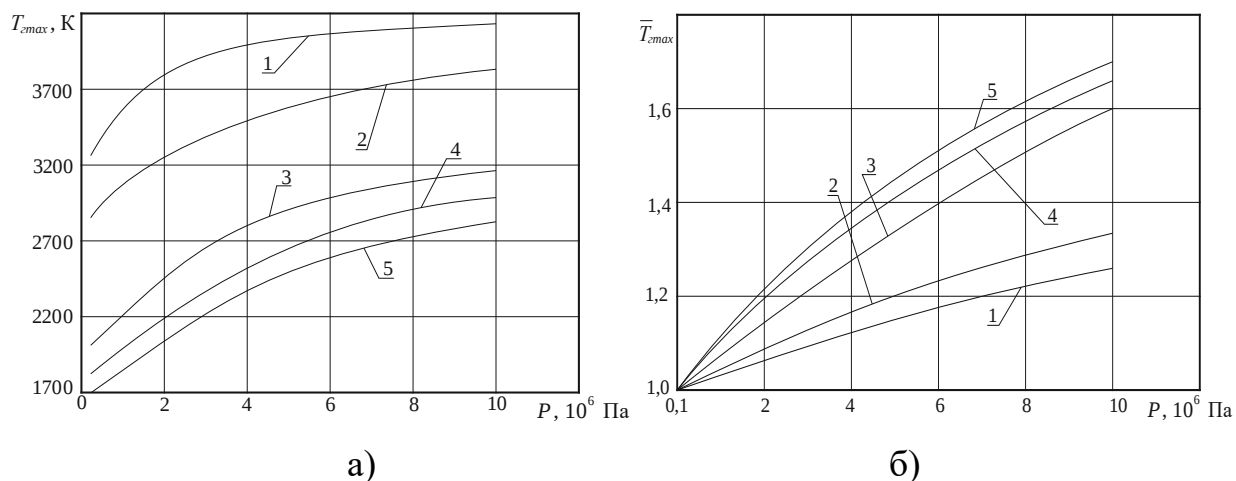


Рисунок 3.20 – Вплив добавки нафталіну у склад суміші титан + нітрат натрію на залежності максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згоряння від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,1$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,2$

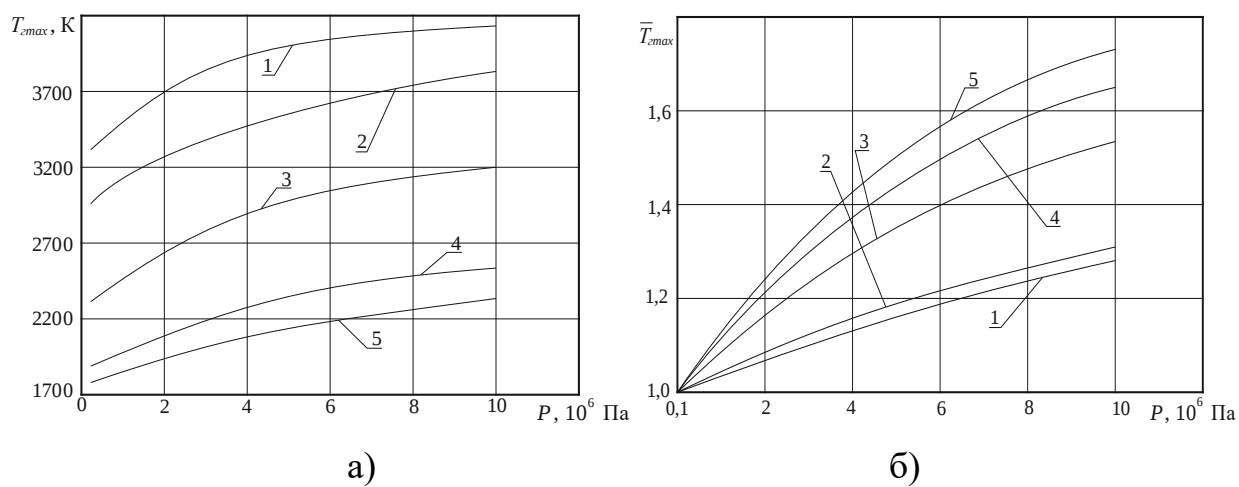


Рисунок 3.21 – Вплив добавки антрацену у склад суміші титан + нітрат натрію на залежності максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згоряння від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,1$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,2$

3.2.2 Визначення залежностей вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

Дані термодинамічних розрахунків [63, 121] вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей представлено на рис. 3.22, 3.23. З цих даних видно, що відносний вміст високотемпературного конденсату g_k^{Ti} у продуктах згоряння розглядуваних сумішей суттєво залежить від зовнішнього тиску (рис. 3.22): так для стехіометричної суміші при збільшенні тиску від 10^5 Па до 10^7 Па значення g_k^{Ti} зростають у 1,76...2,81 рази. При цьому за ступенем підсилення залежності $g_k^{Ti}(P)$ суміші можна розташувати у вигляді наступного ряду:

$$Ti + NaNO_3 > Ti + Sr(NO_3)_2 > Ti + Ba(NO_3)_2 > Ti + KNO_3. \quad (3.23)$$

Крім цього, збільшення вмісту окиснювача у суміші від $\alpha = 0,3$ до $\alpha = 1,4$ призводить до суттєвого послаблення залежності $g_k^{Ti}(P)$ (рис. 3.23): наприклад, для суміші $Ti + NaNO_3$ при зміні тиску в діапазоні $10^5...10^7$ Па величина g_k^{Ti} зростає відповідно для $\alpha = 0,3$ – у 1,69 рази, для $\alpha = 0,4$ – у 1,63 рази, для $\alpha = 0,5$ – у 1,57 рази, для $\alpha = 1,0$ – у 1,1 рази та для $\alpha = 1,4$ – лише у 1,06 рази.

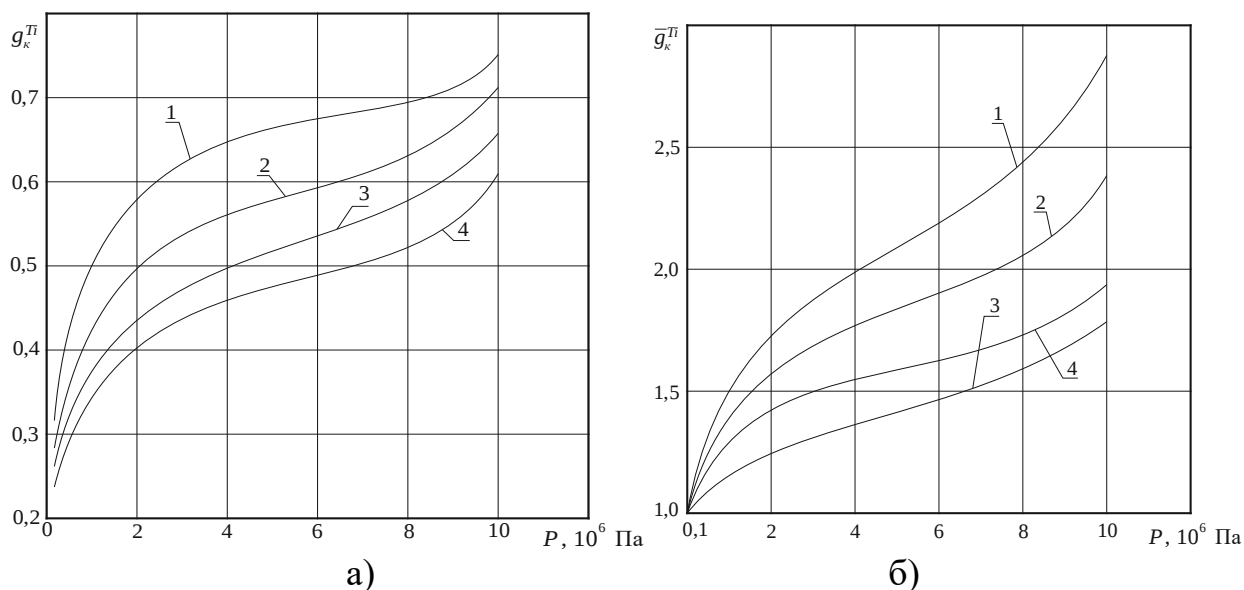


Рисунок 3.22 – Залежності відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей g_k^{Ti} (а) та

його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ ($\bar{g}_k^{Ti} = \frac{g_k^{Ti}}{g_k^{Ti}|_{P=10^5 \text{ Па}}}$, де $g_k^{Ti}|_{P=10^5 \text{ Па}}$ – значення g_k^{Ti} при $P = 10^5$

Па) (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – Ti + NaNO₃; 2 – Ti + Sr(NO₃)₂; 3 – Ti + KNO₃; 4 – Ti + Ba(NO₃)₂

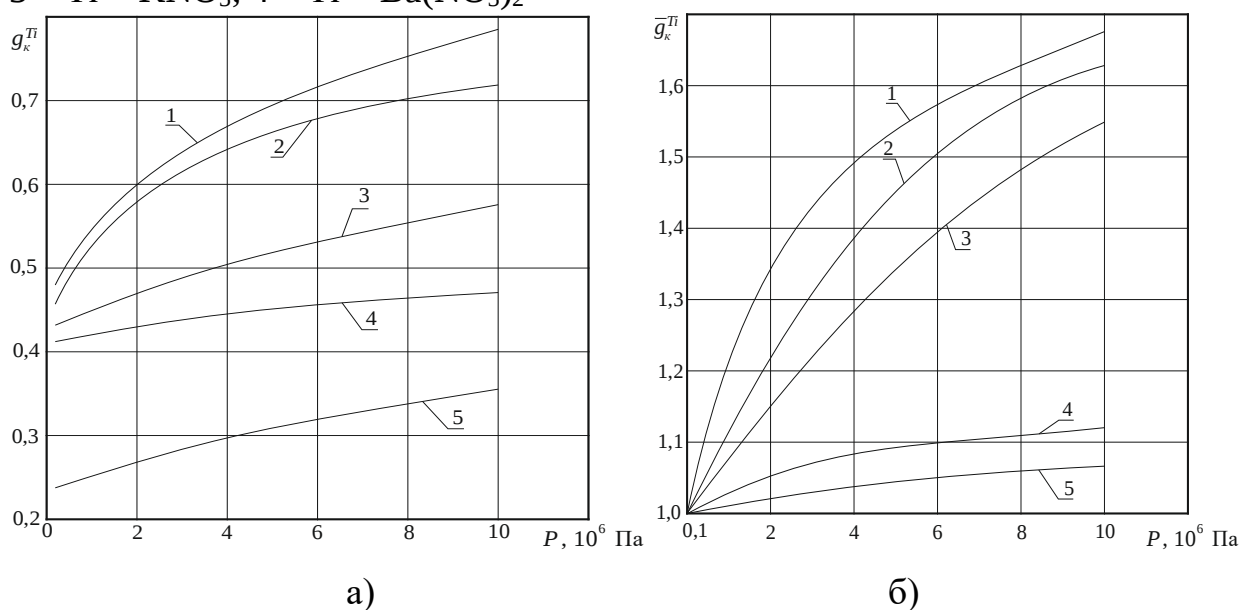
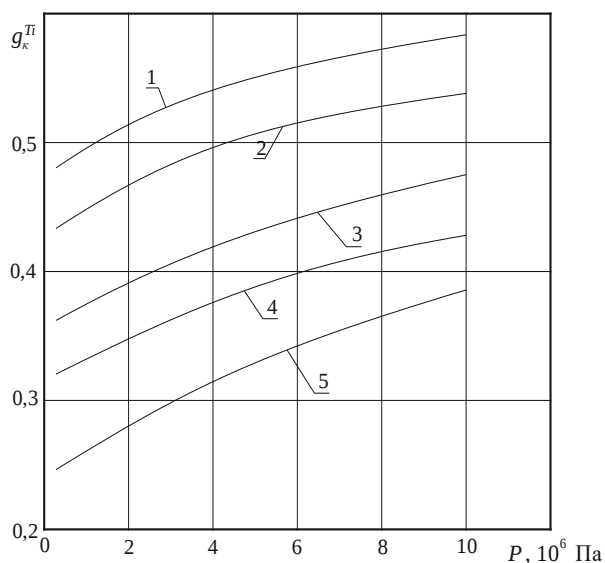


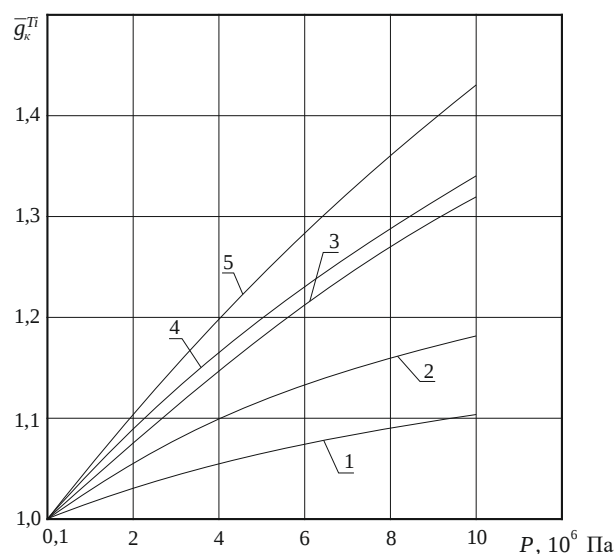
Рисунок 3.23 – Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача на залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння суміші титан + нітрат натрію g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,3$; 2 – $\alpha = 0,4$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4 – $\alpha = 1,4$; 5 – $\alpha = 0,5$.

Вплив добавок органічних речовин на відносний масовий вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей. Аналіз проведених термодинамічних розрахунків показує, що вплив розглядуваних добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену) на вміст високотемпературного конденсату має однаковий характер для усіх розглядуваних сумішей.

Наприклад, для стехіометричних сумішей $Ti + NaNO_3$ (рис. 3.24 – 3.27) при збільшенні зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па відбувається зростання величини g_k^{Ti} : у 1,10...1,41 рази – для добавок парафіну, у 1,11...1,40 рази – для добавок стеарину, у 1,12...1,46 рази – для добавок нафталіну, у 1,10...1,48 рази – для добавок антрацену. Крім цього, для усього діапазону змін зовнішнього тиску $10^5...10^7$ Па збільшення вмісту добавок у суміші до 20 % також надає суттєвого впливу на характер залежності $g_k^{Ti}(\varepsilon)$ (рис. 3.28 – 3.31): крива $g_k^{Ti}(\varepsilon)$ має мінімум $(g_k^{Ti})_{min}$ при $\varepsilon = \varepsilon_{min}$. При цьому для розглядуваних сумішей $\varepsilon_{min} = 0,09...0,10$, а величина $(g_k^{Ti})_{min}$ залежить від природи добавки та зовнішнього тиску (табл. 3.1). Також з рис. 3.28 – 3.31 випливає, що як при $\varepsilon < \varepsilon_{min}$, так й при $\varepsilon > \varepsilon_{min}$ зростання зовнішнього тиску призводить тільки до підсилення залежності $g_k^{Ti}(\varepsilon)$.

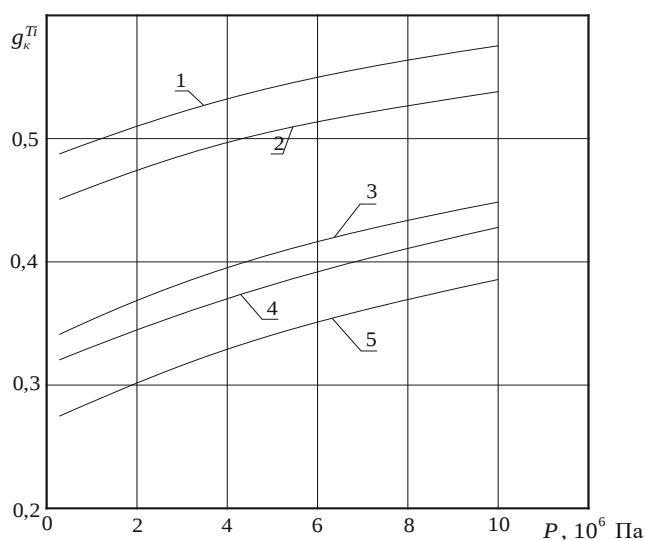


а)

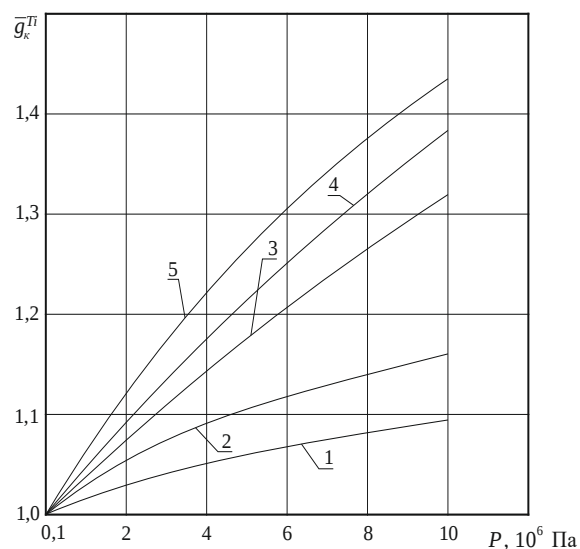


б)

Рисунок 3.24 – Вплив добавки парафіну у склад суміші титан + нітрат натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згоряння високотемпературного конденсату g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,20$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,10$.



а)



б)

Рисунок 3.25 – Вплив добавки стеарину у склад суміші титан + нітрат натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згоряння високотемпературного конденсату g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\varepsilon = 0$; 2 – $\varepsilon = 0,05$; 3 – $\varepsilon = 0,20$; 4 – $\varepsilon = 0,15$; 5 – $\varepsilon = 0,10$.

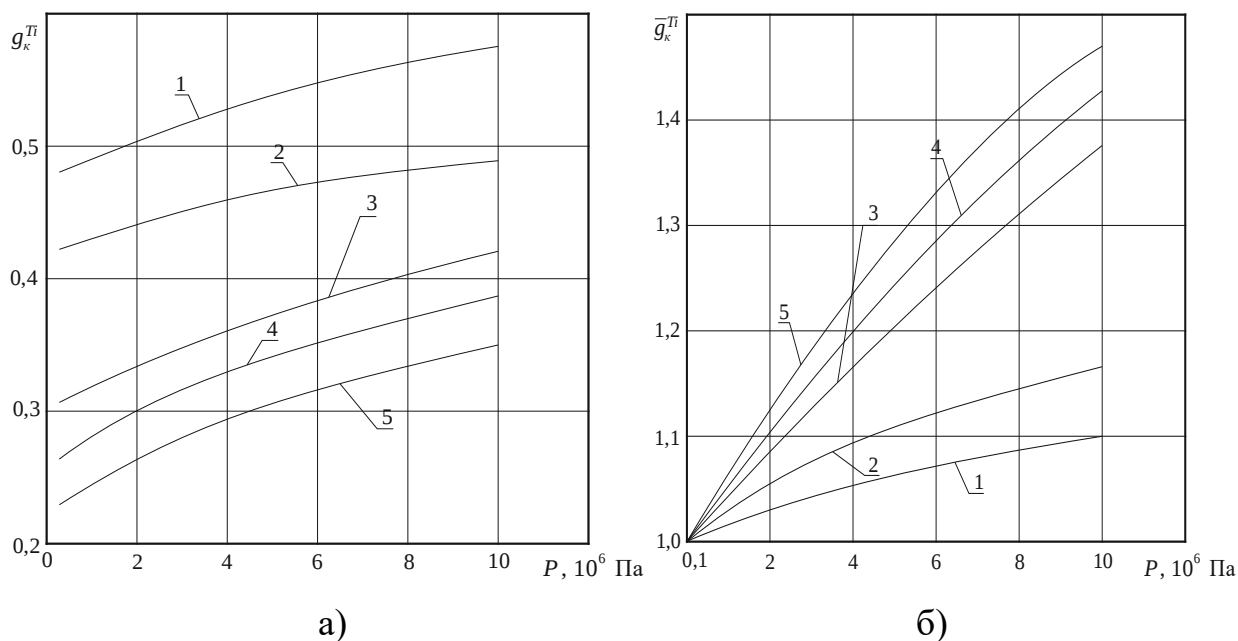


Рисунок 3.26 – Вплив добавки нафталіну у склад суміші титан + нітрат натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згоряння високотемпературного конденсату g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\epsilon = 0$; 2 – $\epsilon = 0,05$; 3 – $\epsilon = 0,20$; 4 – $\epsilon = 0,15$; 5 – $\epsilon = 0,10$

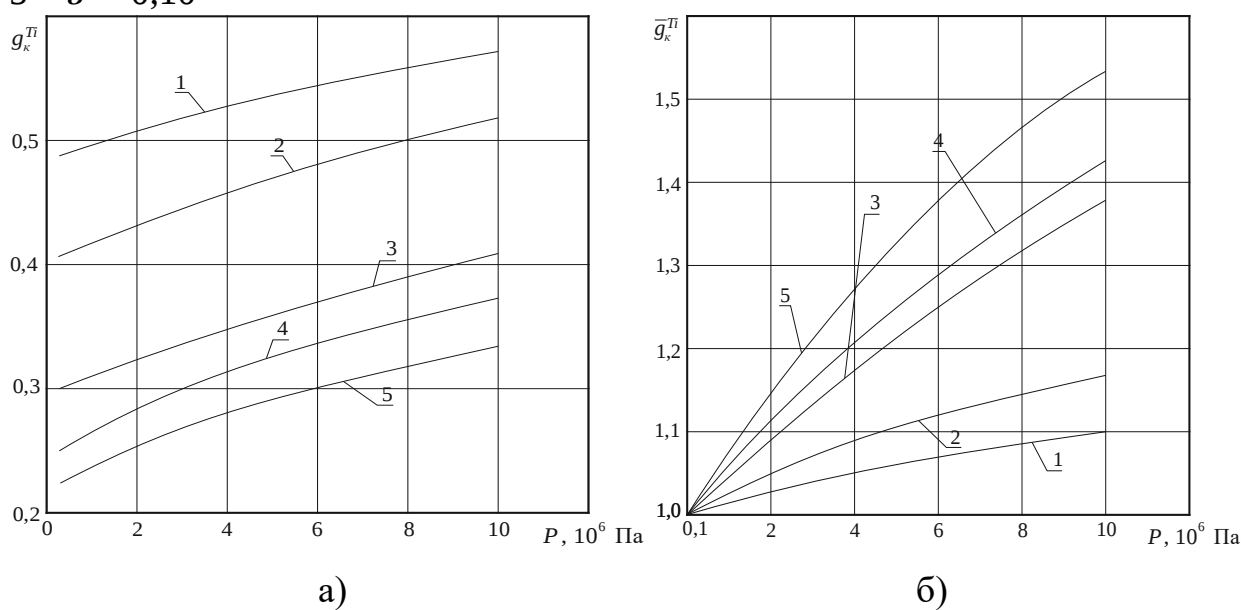


Рисунок 3.27 – Вплив добавки антрацену у склад суміші титан + нітрат натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згоряння високотемпературного конденсату g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\epsilon = 0$; 2 – $\epsilon = 0,05$; 3 – $\epsilon = 0,20$; 4 – $\epsilon = 0,15$; 5 – $\epsilon = 0,10$

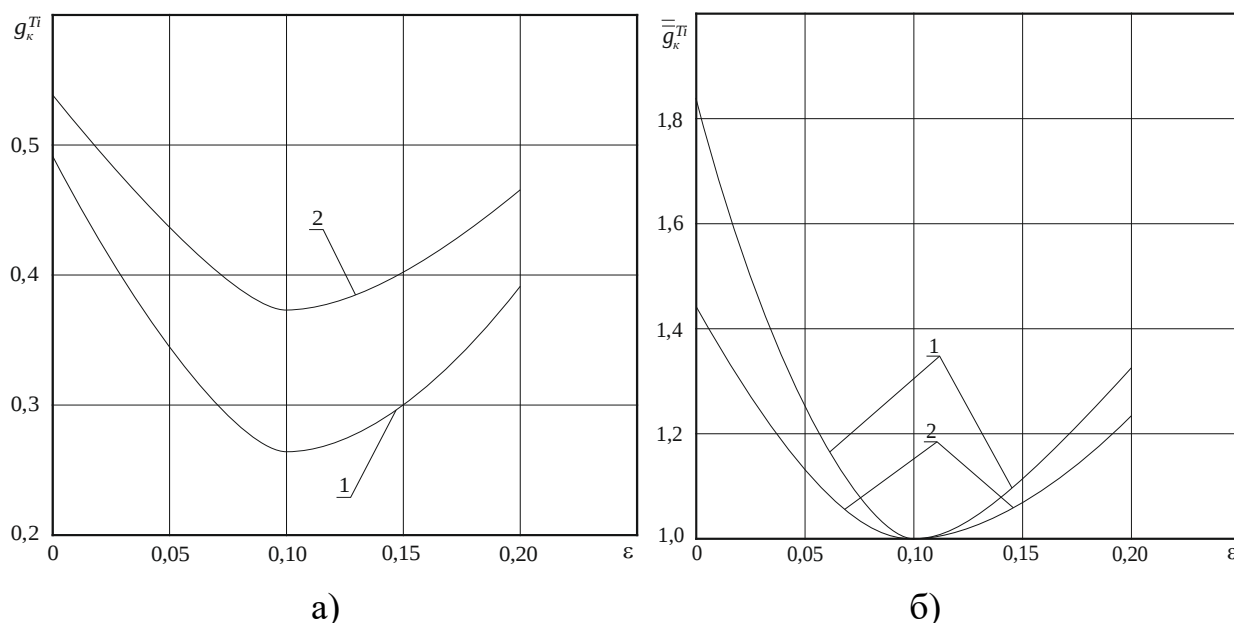


Рисунок 3.28 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння суміші титан + нітрат натрію g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) ($\bar{g}_k^{Ti} = \frac{g_k^{Ti}}{g_k^{Ti}|_{\varepsilon=\varepsilon_{min}}}$, де ε_{min} – значення ε , при якому g_k^{Ti} досягає свого мінімального значення) від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків ($\alpha = 1,0$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па

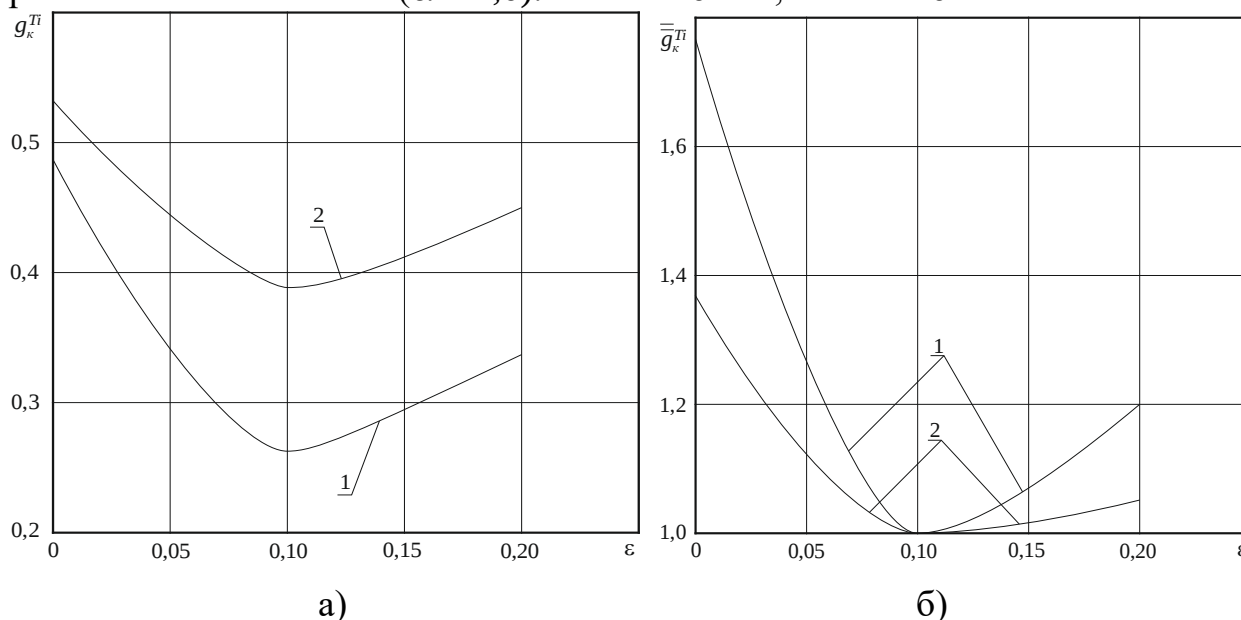


Рисунок 3.29 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння суміші титан + нітрат натрію g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків ($\alpha = 1,0$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па

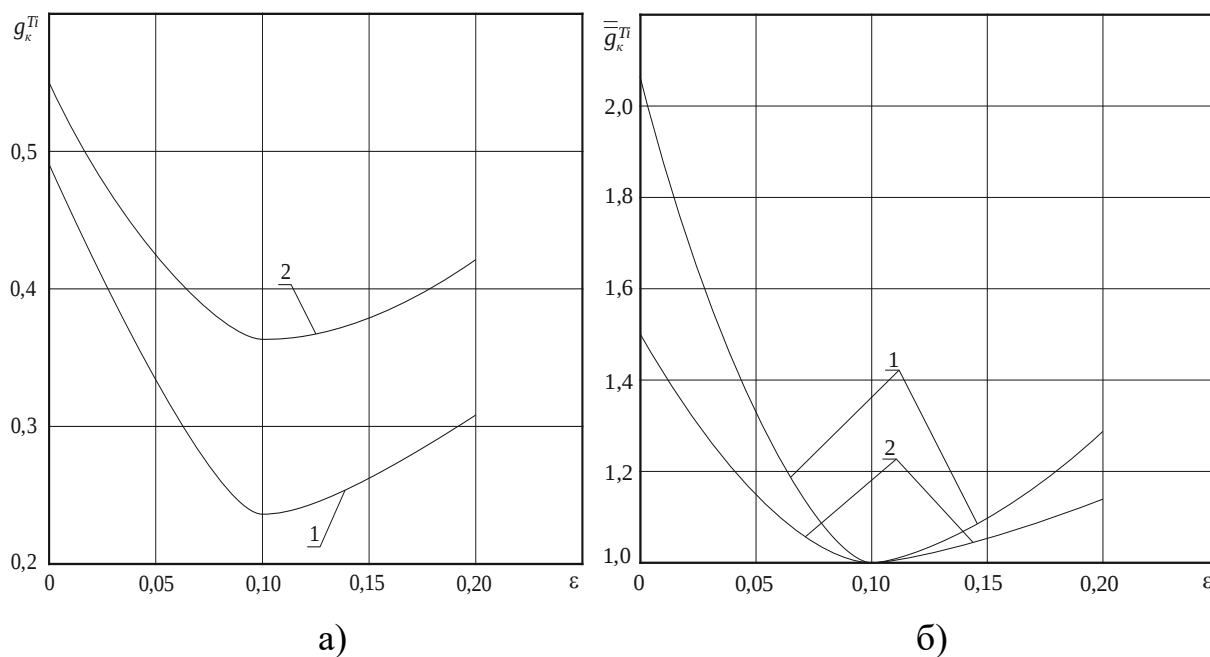


Рисунок 3.30 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння суміші титан + нітрат натрію g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків ($\alpha = 1,0$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па

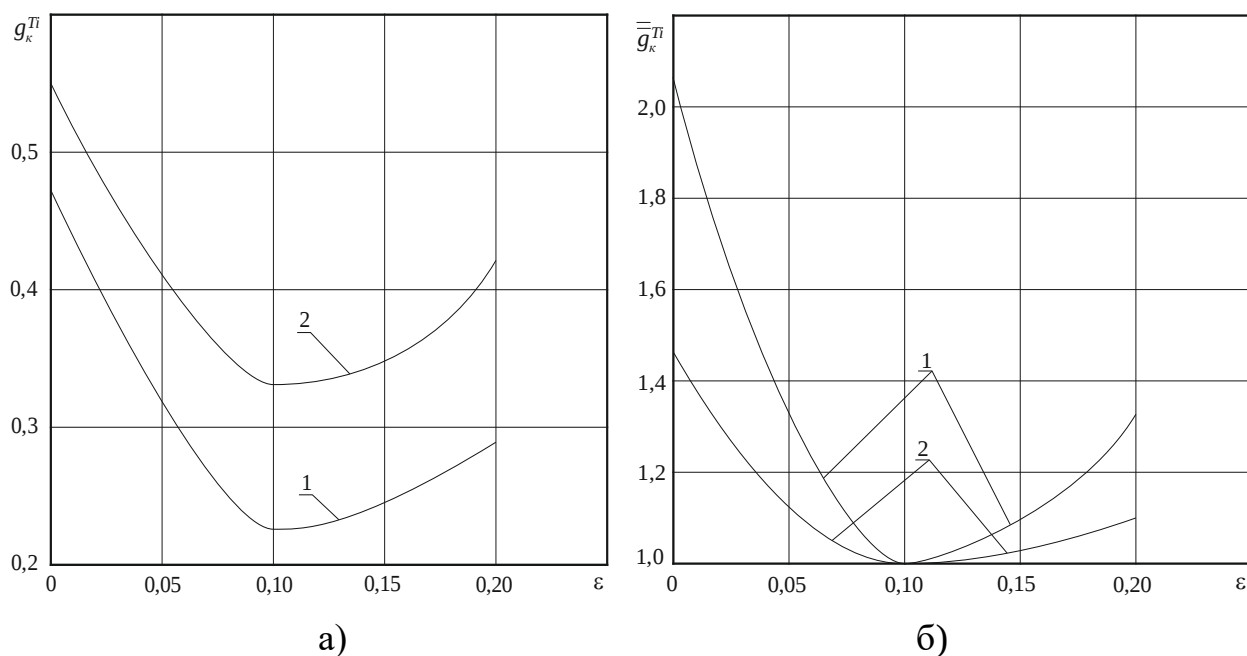


Рисунок 3.31 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння суміші титан + нітрат натрію g_k^{Ti} (а) та його значень $\bar{g}_k^{Ti}$ (б) від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків ($\alpha = 1,0$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па

Таблиця 3.1 – Значення $(g_k^{Ti})_{min}$ для добавок парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену у склад стехіометричної суміші $Ti + NaNO_3$ для різних зовнішніх тисків

$P, 10^5 \text{ Па}$			
1	10	50	100
Суміш $Ti + NaNO_3$ + парафін			
0,27	0,29	0,33	0,38
Суміш $Ti + NaNO_3$ + стеарин			
0,28	0,30	0,35	0,39
Суміш $Ti + NaNO_3$ + нафталін			
0,24	0,27	0,32	0,36
Суміш $Ti + NaNO_3$ + антрацен			
0,25	0,28	0,34	0,37

3.3 Математичне моделювання процесів займання та розвитку горіння сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів

В результаті проведених досліджень [44, 65, 66, 122] було встановлено, що піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів, яким вони піддаються, наприклад, при пожежах у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, при їх транспортуванні в зонах бойових дій та ін., можуть вибухонебезпечно спрацьовувати в результаті передчасного спалахування зарядів сумішей та прискореного розвитку процесу їх горіння, що має пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів (рис. 3.32 – 3.34).

Для моделювання зовнішнього термічного впливу на піротехнічні вироби різних вогнищ пожежі використовувався керований ІЧ-нагрів кварцовими лампами типу КГМ-220-1000-1 з застосуванням термодатчиків РИФ-101 (див. розділ 2).



1



2

Рисунок 3.32 - Кінокадри зйомки загальної картини пожежонебезпечних руйнувань серійних трасерів (білий вгонь на основі заряду нітратно-титанової суміші) для реактивних снарядів в умовах зовнішнього нагріву при різних пожежах: 1, 2 – початкова та кінцева стадії дії трасерів (кінозйомка здійснювалась кінокамерою “Конвас-автомат” (швидкість зйомки 30 кадр/с))



1



2

Рисунок 3.33 - Кінокадри зйомки загальної картини пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних ІЧ-випромінювачів на основі зарядів нітратно-титанових сумішей при зовнішніх термічних діях: 1, 2 – початкова та кінцева стадії дії ІЧ-випромінювачів

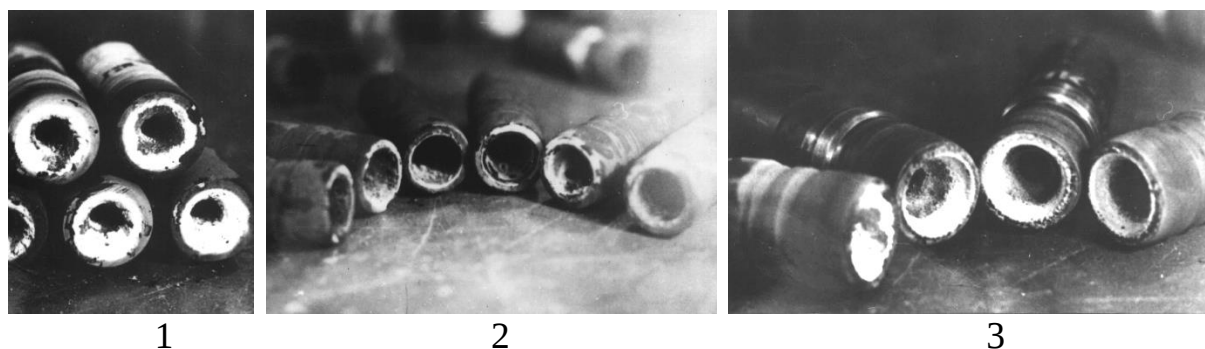


Рисунок 3.34 - Різні ракурси серійних освітлювальних снарядів на основі зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей після їх передчасного спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування в умовах зовнішніх термічних впливів: 1 – суміші з надлишком металевого пального; 2 – стехіометричні суміші; 3 – суміші з надлишком окиснювача

Тому важливо знати як та з якою швидкістю протікає процес горіння зарядів сумішей у зазначених умовах. Останнє необхідне для визначення часів згоряння сумішей в залежності від технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів, природи металевого пального та нітратовмісного окиснювача) та зовнішніх умов (температури нагріву та зовнішнього тиску), а також для виключення критичних режимів розповсюдження горіння по зарядах сумішей у цих умовах.

Це дозволяє на стадії проектування та стендових випробувань піротехнічних виробів розрахунковим шляхом вибирати критичні режими горіння зарядів сумішей, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів в умовах їх експлуатації. Нині (див. розділ 1) для розрахунку швидкостей горіння піротехнічних сумішей розроблено та докладно досліджено моделі горіння сумішей на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$. Що стосується інших піротехнічних сумішей, то результати теоретичних досліджень з моделювання процесів їх горіння при різних зовнішніх умовах вельми обмежені, а у більшості випадків відсутні.

У даному розділі на основі експериментальних досліджень механізму горіння розглядуваних сумішей [44, 64, 66] пропонується модель їх горіння, яка відрізняється від відомих моделей горіння піротехнічних сумішей врахуванням наступних чинників: кінетичних характеристик процесів термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, а також окиснення, спалахування та горіння частинок порошку металевого пального у продуктах їх розкладання; затримки частини частинок металевого пального на поверхні горіння аж до їх повного згорання в результаті агломерації при підвищених температурах нагріву; результатів термодинамічних розрахунків температури продуктів згорання сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату, що дозволяє більш точно визначати критичні режими процесів розвитку горіння сумішей шляхом розрахунку залежностей швидкості розповсюдження фронту горіння по їх зарядах від технологічних чинників та зовнішніх умов.

3.3.1 Розкриття механізму горіння сумішей, розроблені моделі для розрахунку швидкості розвитку їх горіння

Проведений аналіз експериментальних відомостей про фізико-хімічні процеси, що протікають у різних зонах горіння [38, 67] розглядуваних сумішей (суміші з $0,3 < \alpha < 1,4$) дозволяє встановити механізм їх горіння згідно якому процес перетворення вихідної суміші в продукти згорання в першому наближенні є стаціонарним, одновимірним і протікає в наступних трьох найхарактерніших зонах (рис. 3.35). Зона I – прогрітий шар в к-фазі суміші, де можна знехтувати хімічними перетвореннями. Зона II – реакційна зона к-фази суміші, в якій тверда суміш перетворюється в газ, що містить окремі частинки металу. В межах цієї зони відбувається розкладання окиснювача у вигляді розплавленого шару зі значним поглинанням тепла і окиснення частинок металевого пального по реакціям, для яких $E \gg RT$. Спалахування частинок металу відбувається на поверхні горіння. Поверхня

горіння визначається як площа, на якій тверда суміш втрачає властивості суцільного конденсованого середовища, і характеризується середньою температурою T_n . Більша частина частинок металу повністю згорають на цій поверхні, інші диспергуються в г-фазу. Тепло від частинок металу, що згорають, передається у глибину к-фази. Зона III – зона тепловиділення г-фази. В цій зоні дисперговані частинки металевго пального згорають в дифузійному режимі в потоці продуктів розкладання окиснювача, утворюючи продукти згорання з температурою T_z . Тепло, що виділяється, за допомогою теплопровідності і радіації передається в к-фазу.

При вказаних вище основних припущеннях про механізм горіння розглядуваних сумішей, а також в припущенні відсутності тепловтрат в навколишнє середовище і зовнішніх сил розповсюдження фронту реакції горіння в к-фазі вихідної суміші можна описати наступною відомою в теорії горіння [19, 61] системою рівнянь

$$\frac{d}{dx}(\lambda_c \frac{dT}{dx}) - \rho_c c_c \frac{dT}{dx} - H_{ok} \rho_c u \zeta_{ok} \frac{d\psi_1}{dx} + H_m \rho_c \zeta_m u \frac{d\psi_2}{dx} = 0; \quad (3.24)$$

$$u \frac{d\psi_1}{dx} = K_1 e^{-E_1/(RT)}; \quad (3.25)$$

$$u \frac{d\psi_2}{dx} = K_2 \cdot C_{O_2}^m \cdot \rho_t^{-n} e^{-E_2/(RT)} \quad (3.26)$$

з граничними умовами:

$$T = T_0, \psi_1 = \psi_2 = 0 \text{ при } x \rightarrow -\infty; \quad (3.27)$$

$$T = T_n, \psi_1 = \psi_{1n}, \psi_2 = \psi_{2n}; \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = q_n + q_k + q_R \text{ при } x = 0. \quad (3.28)$$

Тут ρ_c , c_c , λ_c – густина (кг/м³), питома теплоємність (Дж/кг·К) і коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) суміші; H_{ok} – тепловий ефект реакції розкладання окиснювача (Дж/кг); ψ_i , K_i та E_i ($i = \overline{1,2}$) – відносні ступені розкладання окиснювача та окиснення металевго пального (по масі) та їх кінетичні константи (с⁻¹, кДж/моль) відповідно; ζ_{ok} , ζ_m – відносні масові вмісти окиснювача та

металевого пального в суміші відповідно; q_n – тепловий потік від частинок металу, що згорають на поверхні горіння, Вт/м²; q_k , q_R – кондуктивний та радіаційний теплові потоки з зони полум'я відповідно, Вт/м².

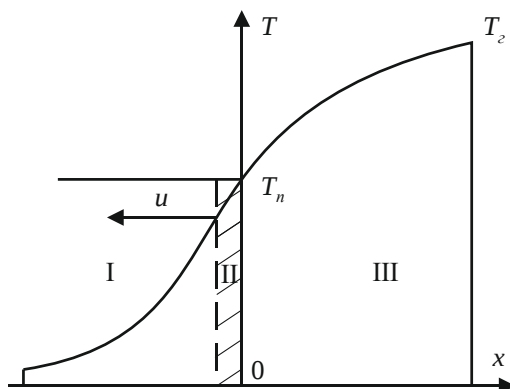


Рисунок 3.35 - Схема розподілу температури поблизу поверхні розділу фаз суміші

З використанням відомих методів у теорії горіння [19, 61] та на основі отриманих експериментальних даних [38, 67, 122], які показують, що можна знехтувати тепловиділенням у к-фазі сумішей в результаті окиснення частинок металу, а також тепловими потоки q_k та q_R у порівнянні з тепловим потоком q_n , система рівнянь (3.22) – (3.26) зводиться до наступних двох рівнянь для знаходження швидкості горіння сумішей та температури їх поверхні горіння:

$$\rho_c^2 c_c^2 u^2 (T_n - T_0)^2 = q_n^2 - \frac{2\lambda_c \rho_c K_1 H_{ok} \alpha l_c R T_n^2}{(1 + l_c \alpha) E_1} e^{-E_1/(RT_n)}, \quad (3.29)$$

$$\rho_c u^2 \left[2c_c (T_n - T_0) + \frac{l_c \alpha H_{ok}}{2(1 + l_c \cdot \alpha)} \right] = \frac{2\lambda_c K_1 R T_n^2}{E_1} e^{-E_1/(RT_n)}. \quad (3.30)$$

Для визначення теплового потоку q_n , що входить у рівняння (3.29) використовувались дані макрозйомки поверхні сумішей, наприклад, $Ti + NaNO_3$. В результаті було встановлено, що значна частина частинок металу в результаті їх послідовного оплавлення (агломерації) (рис. 3.36) повністю

згоряють у дифузійному режимі у газоподібних продуктах розкладання окиснювача при температурах T_n (рис. 3.37).



Рисунок 3.36 - Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу агломерації металевго пального на поверхні горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей (мікрозйомка процесу горіння здійснювалась кінокамерою СКС-1М (швидкість зйомки 3000...5000 кадр/с))

В результаті математичної обробки багаточисельних кінограм процесу горіння сумішей для аналітичних розрахунків величин q_n було отримано наступний вираз (відносна похибка 5...7 %):

$$q_n = \frac{\rho_c d_m H_m \cdot \sum_{k=0}^6 A_k \cdot \alpha^k}{(1 + l_c \cdot \alpha) \tau_i}, \quad (3.31)$$

де параметри A_k ($k = \overline{1,6}$) – емпіричні константи (табл. 3.2);

$$\tau_i = B_0 + B_1 C_{O_2} + B_2 C_{O_2}^2 + B_3 \frac{d_m}{P} + B_4 P^{B_5} (C_{O_2} + B_6)^{-1} \quad (3.32)$$

час згоряння частинок порошку T_i у газоподібних продуктах розкладання нітрату натрію (відносна концентрація O_2 у продуктах розкладання $C_{O_2} = 0,2...1,0$; зовнішній тиск $P = 10^5...10^7$ Па; дисперсність металу $d_m = 45... 280$ мкм); $\overline{B_0, ..., B_6}$ – емпіричні константи (табл. 3.3) (див. розділ 4).

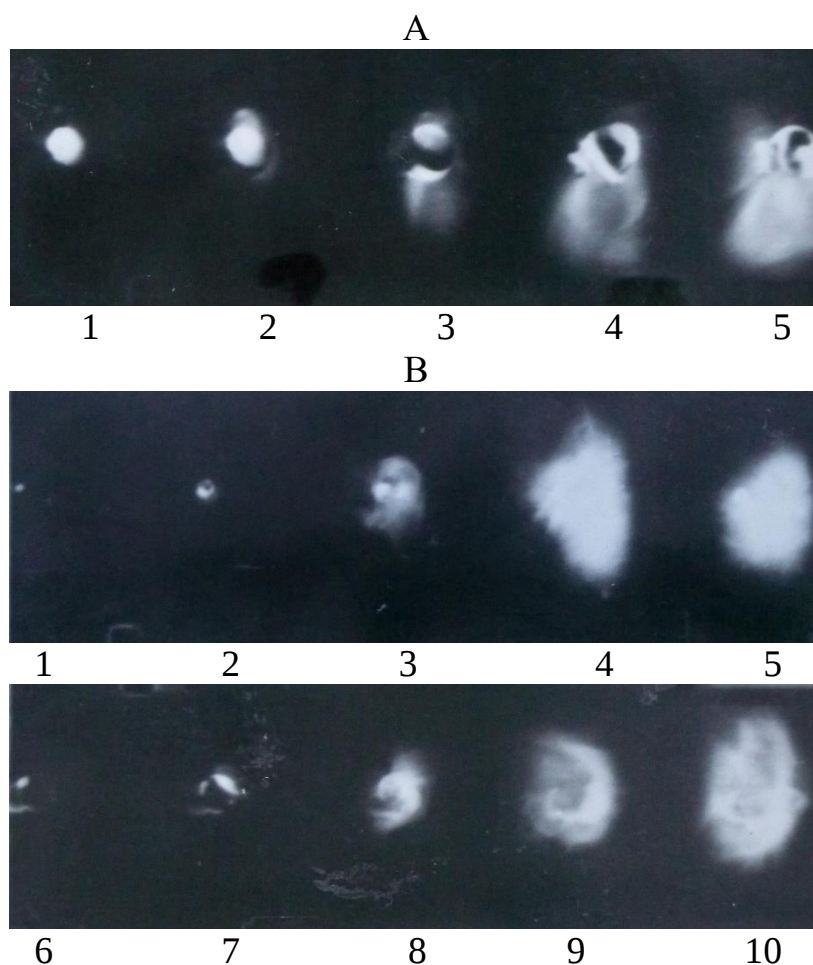


Рисунок 3.37 – Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесів вимушеного спалахування та подальшого розвитку горіння частинок Ті у газоподібних продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача (NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) при температурах, відповідних температурі поверхні горіння сумішей T_n : А – знімки 1, 2, 3, 4, 5 для частинок Ті з розміром $d_m = 100$ мкм у потоці O_2 (початкова стадія розкладання окиснювача); В – знімки 1, 2, 3, 4, 5 для частинок Ті з $d_m = 45$ мкм та 6, 7, 8, 9, 10 – з $d_m = 100$ мкм у потоці $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (повне розкладання окиснювача при температурах T_n)

Таблиця 3.2 – Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (3.31) для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$

Коефіцієнт	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
Значення	0	0	0	0	73,289	- 127, 413	47,541

Таблиця 3.3 – Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (3.32) для суміші Ti + NaNO₃

Коефіцієнт	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
Значення	1,12	1,31	$2,61 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	0,19	0,6	0,3

Наведені вище рівняння (3.31) – (3.32) дозволяють розраховувати час згоряння частинок металевого пального у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача τ_z на поверхні горіння суміші та тепловий потік з цієї поверхні q_n .

Результати розрахунків з використанням стандартного програмного забезпечення [61] з долученням усіх необхідних даних для нітратно-титанових сумішей [19, 95, 96] свідчать (рис. 3.38), що: збільшення d_m призводить до помітного зростання τ_z (у 4...6 разів), а збільшення C_{O_2} та P – до зменшення τ_z у 1,8...3,2 рази (для C_{O_2}) та у 1,6...3,3 рази (для P). При цьому, в результаті проведених досліджень для використовуваних на практиці діапазонів зміни розглядуваних параметрів ($d_m = 45...280$ мкм; $C_{O_2} = 0,2...0,4$ та $P = 10^5...10^7$ Па) процес горіння частинок титану протікає стабільно без вибухових фрагментацій.

Результати розрахунків свідчать, що тепловий потік q_n найбільш суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача (рис. 3.39): так, при зміні α в діапазонах $0,3 < \alpha < 1,4$ величина q_n різко зменшується аж до нуля, тобто починаючи з певних значень $\alpha > 1$ частинки металу вже не затримуються на поверхні горіння, а починають інтенсивно відноситися в зону полум'я разом з частинами розплаву окиснювача, що не розклалися.

Це призводить до нестійкості та різкого затухання процесу горіння сумішей, що супроводжується викидом у навколишнє середовище великої кількості розжарених продуктів (частин суміші, що не згоріли, фрагментів металевих корпусів тощо), що є пожежонебезпечними для оточуючих об'єктів.

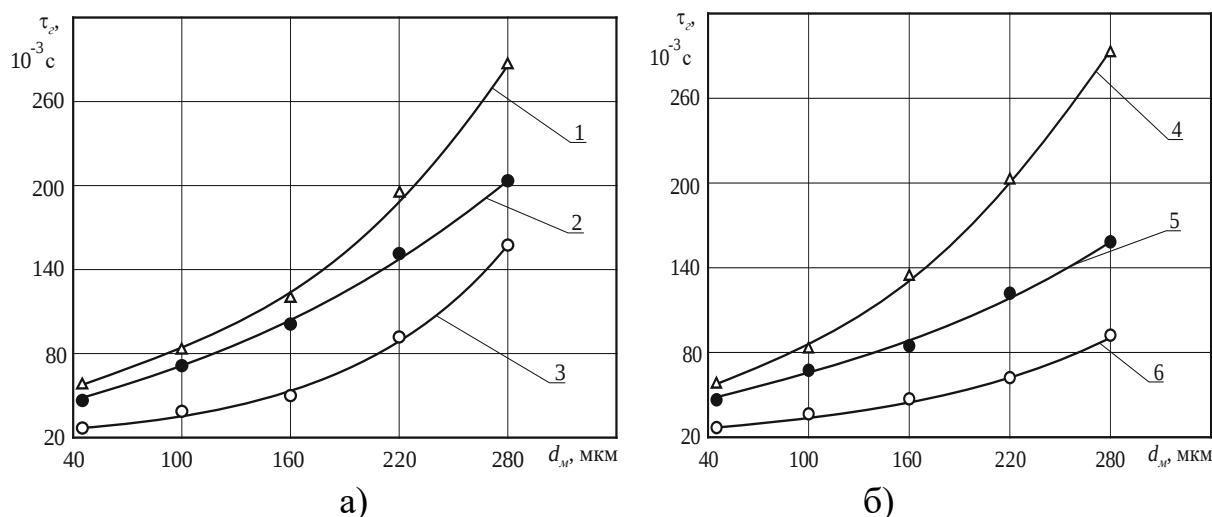


Рисунок 3.38 – Залежність часу згоряння частинок титану у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від їх розміру для різних відносних масових концентрацій кисню (а) та зовнішніх тисків (б): а) – $T_n = 1050$ К, $P = 10^5$ Па, 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,6$; 3 – $C_{O_2} = 0,8$; б) – $T_n = 1100$ К, $C_{O_2} = 0,2$, 4 – $P = 10^5$ Па, 5 – $P = 10^6$ Па, 6 – $P = 10^7$ Па; Δ , $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані

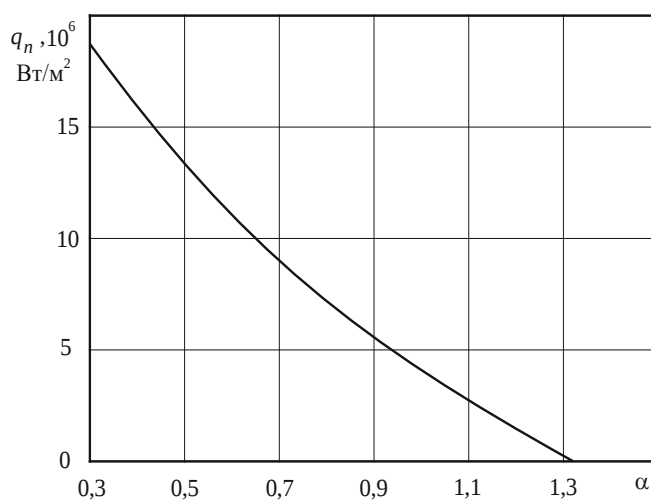


Рисунок 3.39 – Залежність теплового потоку q_n від коефіцієнта надлишку окиснювача для нітратно-титанової суміші ($d_M = 100$ мкм; $d_N = 220$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па)

3.3.2 Визначення закономірностей впливу технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій на швидкість горіння сумішей, критичні діапазони їх зміни

Наведені вище рівняння (3.29) – (3.32) дозволяють розраховувати швидкість горіння розглядуваних сумішей u та температуру їх поверхні горіння T_n . З використанням необхідних значень фізико-хімічних параметрів сумішей та їх компонентів [19, 95, 96] з використанням стандартного програмного забезпечення [61] по вказаним вище рівнянням було проведено розрахунки залежностей швидкості горіння сумішей від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевого пального), а також основних параметрів зовнішніх термодій (температури нагріву, зовнішнього тиску) (рис. 3.40, 3.41). З результатів зіставлення розрахункових залежностей з експериментальними даними [43, 121] 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 5...9 % (для існуючих моделей горіння піротехнічних сумішей вказана похибка складає 10...12 %).

Крім цього, в результаті проведених розрахунків було встановлено наступні критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей, перевищення яких призводить до нестабільного вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термодій [67]:

$$u^{**} \leq u \leq u^* , \quad (3.33)$$

де $u^* = 5,4 \cdot 10^{-2} \dots 6,9 \cdot 10^{-2}$ м/с та $u^{**} = 2,3 \cdot 10^{-3} \dots 3,8 \cdot 10^{-3}$ м/с – для усіх досліджених діапазонів зміни технологічних чинників та параметрів зовнішніх дій.

Розроблена математична модель може бути розповсюджена й на інші двокомпонентні піротехнічні суміші метал + нітратновмісний окиснювач (KNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Zr(NO}_3)_2$ та ін.), що на практиці дозволяє на стадії проектування та подальших стендових випробувань виробів з точністю 5...9 % визначати вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (для різних співвідношень компонентів у суміші та їх дисперсності) на швидкість горіння сумішей, а також критичні режими стійкого розповсюдження горіння в умовах зовнішніх впливів та пожежонебезпечні ситуації, що виникають в умовах зберігання, транспортування та застосування піротехнічних виробів різного призначення.

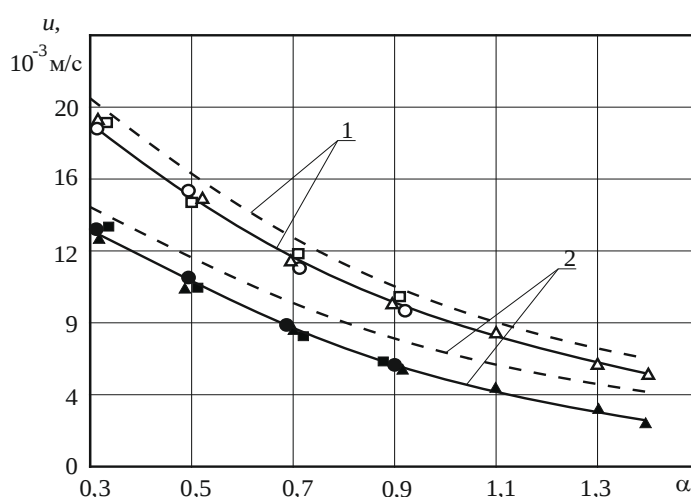


Рисунок 3.40 – Залежність швидкості горіння суміші від коефіцієнта надлишку окиснювача для різних температур нагріву ($d_N = 106$ мкм, титановий порошок ПТМ): 1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 500$ К; — — — розрахункова крива; ————— експериментальна крива

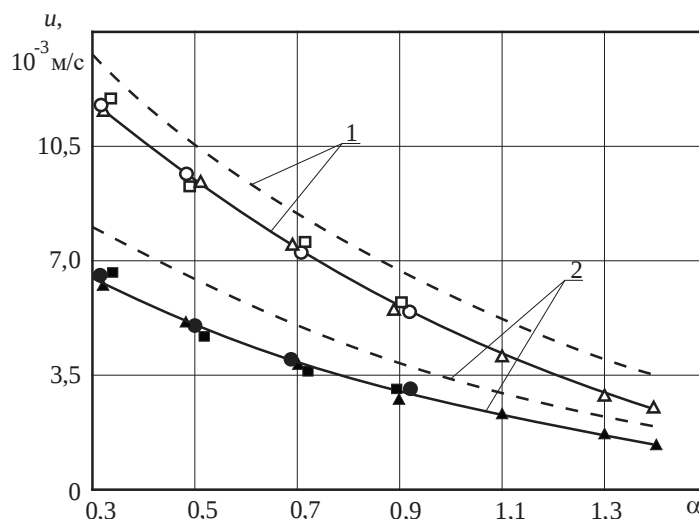


Рисунок 3.41 – Залежність швидкості горіння суміші від коефіцієнта надлишку окиснювача для підвищених зовнішніх тисків: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; — — — — розрахункова крива; ————— — експериментальна крива

3.4 Висновки до розділу 3

1. Розроблено математичні моделі зовнішніх термічних дій на заряди піротехнічних нітратно-титанових сумішей різної геометричної форми та розмірів, які враховують температурні залежності їх теплофізичних властивостей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності) та дозволяють більш точно визначати (відносну похибку знижено з 12...15 % до 8...10 %) критичні значення зовнішніх теплових потоків та тривалості їх впливу, попереджаючи можливі руйнування зарядів (утворення тріщин, відшарувань та ін.), які призводять до вибухонебезпечного розвитку процесу займання сумішей при спрацьовуванні піротехнічних виробів.
2. В результаті проведених термодинамічних розрахунків встановлено: температура продуктів згорання T_z піротехнічних нітратно-титанових сумішей має максимальні значення $T_{zmax} = 3290...4495$ К при коефіцієнтах надлишку окиснювача $\alpha_{T_{zmax}} = 0,98...1,04$; збільшення

зовнішнього тиску в діапазоні $P = 10^5 \dots 10^7$ Па незалежно від співвідношення компонентів призводить до зростання температур продуктів згоряння, зокрема T_{max} зростає у 1,3...1,4 рази; при цьому введення добавок органічних речовин у суміш призводить до зменшення значень T_c , а також неоднозначно впливає на характер залежності $T_c(\alpha)$: для добавок парафіну $\alpha_{T_{\text{max}}}$ на кривій $T_c(\alpha)$ не змінюється, а для добавок стеарину, нафталіну та антрацену – зміщується у бік надлишку металевого пального. Вміст високотемпературного конденсату у продуктах згорання сумішей суттєво залежить від α та P , зокрема, для стехіометричних сумішей збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання відносного вмісту конденсату у 1,8...2,9 разу; при цьому найбільш сильно впливає на вміст високотемпературного конденсату g_k^{Ti} в продуктах згоряння сумішей величина органічної добавки ε : для усіх α та P при зростанні ε значення g_k^{Ti} спочатку зменшуються до $(g_k^{Ti})_{\text{min}}$ при $\varepsilon = \varepsilon_{\text{min}} = 0,09 \dots 1,1$, а при $\varepsilon > \varepsilon_{\text{min}}$ – збільшуються аж до $\varepsilon = 0,2$; при зростанні P значення g_k^{Ti} збільшуються, при цьому із зростанням α залежність $g_k^{Ti}(P)$ підсилюється. Отримано результати термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей можуть бути використані для визначення пожежонебезпечних ситуацій при позаштатному спрацьовуванні піротехнічних виробів, споряджених зарядами сумішей (наприклад, при спалахуванні складських приміщень, де зберігаються вироби, або при їх запуску на стартових майданчиках).

3. На базі проведених експериментальних досліджень процесів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача, високотемпературного окиснення, спалахування та горіння частинок титану у їх газоподібних продуктах розкладання при підвищених температурах нагріву, а також результатів термодинамічних розрахунків температури продуктів

згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату вперше розкрито механізм розвитку горіння їх сумішей в умовах зовнішніх термодій, згідно з яким процес горіння протікає у трьох просторово розділених зонах: зона I – прогрітий шар конденсованої фази суміші, де можна знехтувати хімічними перетвореннями; зона II – реакційна зона конденсованої фази суміші, в якій тверда суміш перетворюється у газ, що містить частинки металу, а також відбувається розкладання окиснювача, окиснення частинок титану, які спалахують на поверхні горіння, де частина з них затримується в результаті послідовного сплавлення та повністю згорає, інша частина уноситься газовим потоком; зона III – зона тепловиділення в газовій фазі (полум'ї), в якій дисперговані з поверхні горіння частинки титану згорають у дифузійному режимі в потоці продуктів розкладання окиснювача, утворюючи продукти згоряння.

4. Розроблено нову математичну модель горіння двокомпонентних піротехнічних сумішей титан + нітратовмісний окиснювач, що базується на встановленому механізмі розвитку їх процесу горіння в умовах зовнішніх термодій. Зіставлення результатів розрахунків по математичній моделі залежностей швидкостей горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску для використовуваних в піротехнічному виробництві діапазонів зміни технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів) з експериментальними даними показало, що розроблена математична модель на практиці може бути використана як інженерний метод (відносна похибка не перевищує 5...9 %) для прогнозування швидкостей горіння сумішей в умовах зовнішніх термодій, а також критичних діапазонів їх зміни, перевищення яких призводить до нестабільного, вибухонебезпечного розвитку процесу горіння сумішей.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ЗОВНІШНІХ ДІЙ НА МІЦНІСТЬ ЗРАЗКІВ СУМІШЕЙ, А ТАКОЖ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ЇХ ЗАЙМАННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ

В даному розділі наводяться нові результати експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу зовнішніх дій (динамічних навантажень, термовпливів та ін.), а також технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта їх ущільнення, характеристик зарядів та умов їх отримання) та зовнішніх чинників (температури нагріву, тиску, швидкості газового потоку, відносної концентрації кисню та ін.) на їх міцність, температуру займання та час згоряння частинок металевого пального у потоці активних газоподібних продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача при температурах, властивих конденсованій фазі піротехнічних сумішей, що визначають пожежну безпеку виробів в умовах зовнішніх термічних впливів [40, 44, 62, 64-66]. Представлено нові експериментальні дані з визначення закономірностей впливу технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення та дисперсності компонентів) та параметрів зовнішніх дій (температури нагріву, зовнішнього тиску) на вміст високотемпературного пожежонебезпечного конденсату, що утворюється при згорянні розглядуваних сумішей, а також на швидкість розвитку процесу їх горіння у вказаних умовах [39, 41, 43, 63, 68, 121, 122].

Усі результати експериментальних досліджень представлено у вигляді адекватних експериментально-статистичних моделей, які дозволяють в режимі діалогу та реального часу формувати базу даних з пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів на основі розглядуваних сумішей на початковій стадії зовнішніх термодій (при

виникненні пожеж у складських приміщеннях та при транспортуванні виробів, в умовах їх застосування в зонах бойових дій тощо) [42, 43].

4.1 Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на міцність зразків сумішей

В результаті проведених досліджень [40, 62, 65] було встановлено, що міцність сумішей визначається як механічним зачепленням поверхневих виступів та нерівностей частинок порошків, так й дією міжатомних сил зчеплення, ступінь прояву яких зростає з підвищенням площі контакту між частинками. При цьому на міцність таких сумішей знаний вплив мають співвідношення компонентів, їх гранулометричний склад та форма частинок: суміші з більш розвиненою поверхнею, що мають гіршу ущільненість, при підвищенні тиску пресування забезпечують більш високі міцнісні характеристики. Також міцність пресованих сумішей, що містять, крім порошкоподібних компонентів, зв'язувальні речовини, визначається їх адгезією до матеріалів порошкоподібних компонентів. При цьому пресовані суміші мають низьку міцність на розтяг, зсув та вигин.

Крім цього, зразки сумішей мають анізотропність міцності, тобто її залежність від напрямку дії навантаження (табл. 4.1).

З табл. 4.1 видно, що міцність зразків на розтяг нижче в напрямку пресування, а їх міцність на стиснення в напрямку пресування, навпаки, вище. При цьому різниця у міцності зразків у різних напрямках на стиснення менше, ніж на розтяг.

Встановлено, що межа міцності на стиснення (σ_n^{cm} , Па) пресованих сумішей зростає з підвищенням тиску пресування (P , Па); при цьому характер функції $\sigma_n^{cm} = f(P)$ залежить від технологічних параметрів (співвідношення компонентів у суміші та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, форми та розмірів зарядів тощо) та змінюється від експоненціального до лінійного.

Отримано, що міцність пресованих сумішей зростає з підвищенням їх коефіцієнта ущільнення тільки для деяких сумішей. В загальному випадку коефіцієнт ущільнення та міцність різних сумішей є незалежними характеристиками – менш густа пресована суміш може бути більш міцною, та навпаки.

Таблиця 4.1 – Міцнісні характеристики пресованих зразків сумішей

Компоненти сумішей	Межа міцності на стиснення, 10^5 Па		Межа міцності на розтяг, 10^5 Па		Коефіцієнт ущільнення, K_y
	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	
Ti – 40 % NaNO ₃ – 60 %	1290	640	34	45	0,92 – 0,95
Ti – 40 % Ba(NO ₃) ₂ – 60 %	1010	360	15,2	43	0,92 – 0,95
Ti – 40 % Ti + Sr(NO ₃) ₂ – 60 %	148	65	1,9	11,1	0,91– 0,92

Примітка. Розміри зразків, отриманих пресуванням: $10^{-3} \times 10^{-3} \times 10^{-3}$ м; середній розмір частинок (дисперсність) металевго порошку Ti – 45 мкм; порошки окиснювачів мають дисперсність 100 мкм.

Встановлено, що межа міцності окиснювачів, спресованих практично до густини монолітного матеріалу (тиск пресування $5 \cdot 10^8 \dots 6 \cdot 10^8$ Па) значно нижче міцності пресованого металевго порошку і становить: для Sr(NO₃)₂ – $8 \cdot 10^6$ Па; для KNO₃ – $5,8 \cdot 10^7$ Па; для NaNO₃ – $8,5 \cdot 10^7$ Па.

Залежності межі міцності на стиснення для пресованих зразків окиснювачів та титанового порошку (45 мкм) показано на рис. 4.1.

Встановлено, що з підвищенням вмісту порошку металу у суміші міцність її зразків (таблеток), яка оцінюється по зусиллю роздавлювання, монотонно зростає, наближаючись до одного й того ж значення (табл. 4.2).

Було проведено також дослідження залежності порівняльної міцності пресованих таблеток сумішей від таких чинників, як природа окиснювача, співвідношення компонентів, їх дисперсність, спосіб отримання порошку металевого пального. В результаті було встановлено, що порівняльна міцність таблеток з подвійних сумішей титан + неорганічний окиснювач, що визначається по зусиллю роздавлювання, також, як й у циліндричних зразків, зростає з підвищенням тиску пресування, та, отже, коефіцієнта ущільнення. У табл. 4.3, 4.4 представлено вплив на порівняльну міцність таблеток природи окиснювача, співвідношення компонентів та температури нагріву. Випробування проведено для таблеток, що мають різні коефіцієнти ущільнення.

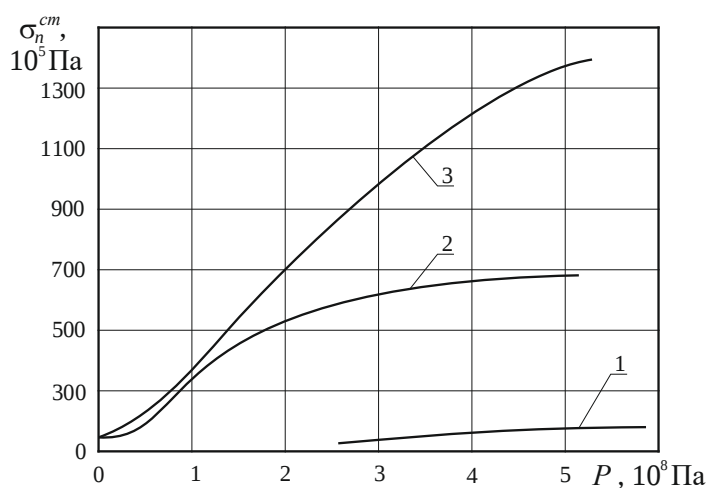


Рисунок 4.1 – Залежність межі міцності на стиснення від тиску пресування для компонентів сумішей ($h/d = 1,3 \dots 1,6$; h, d – відповідно висота запресовки та діаметр зразка): 1 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $d = 9,9 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – KNO_3 , $d = 9,8 \cdot 10^{-3}$ м; 4 – $\text{Ti} - 3$, $d = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м

З табл. 4.3, 4.4, що незалежно від коефіцієнта ущільнення, природи окиснювача та температури нагріву з підвищенням вмісту металу у суміші міцність збільшується.

При цьому ступінь впливу зміни вмісту порошку титана на міцність таблеток помітно залежить від природи окиснювача (табл. 4.5).

Показано, що у сумішей, що містять $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, міцність таблеток сильно залежить від вмісту титану, у сумішей, що містять NaNO_3 – слабо. Зі зниженням температури нагріву, незалежно від вмісту у суміші титану та природи окиснювача, міцність таблеток зростає. Однак, зі збільшенням вмісту титану, незалежно від природи окиснювача, ступінь впливу температури нагріву послаблюється (табл. 4.6).

Таблиця 4.2 – Залежність межі міцності таблеток суміші Ti + окиснювач від вмісту металу ($K_v = 0,85$, дисперсність окиснювача – 45 мкм, порошок титана – ПТМ (45 мкм))

Окиснювач	h/r	Вміст у суміші, %	Тиск пресування $P = 8,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$	Межа міцності, 10^5 Па
NaNO_3	–	0	1200	22,4
	4	14	1200	24,0
	2	77	700	59,6
KNO_3	–	0	1600	20,8
	4	15	1500	21,4
	2	77	7200	60,5
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	–	0	2000	5,8
	4	10	3000	8,1
	2	80	9000	64,9
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	–	0	2000	3,9
	4	11	2400	5,2
	2	71	8000	62,4

Примітка. Величина h/r – відношення товщини таблетки до її радіусу.

На міцність таблеток впливає також дисперсність окиснювача та титану. Як видно з табл. 4.7, зі зменшенням розміру частинок як титану, так і окиснювача, міцність суміші зростає.

При цьому, від способу отримання титанового порошку міцність таблеток залежить дуже слабо (табл. 4.8).

Встановлено, що ступінь збільшення міцності таблеток зі зміною дисперсності порошку титану практично не залежить від природи окиснювача. Так, міцність таблеток з сумішшю $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при зміні дисперсності порошку титану від 250 мкм до 45 мкм зростає у 1,4...1,6 рази. При цьому підвищення міцності таблеток цих же сумішей при збільшенні дисперсності окиснювача також практично однаково: для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ – у 1,3 рази, для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,4 рази.

Крім того, міцність пресованих сумішей залежить як від тиску пресування, так і від висоти запресовки, часу витримки при пресуванні, виду пресування. Вплив цих чинників показано у табл. 4.9, 4.10 та на рис. 4.2.

Таблиця 4.3 – Відносна міцність таблеток залежно від природи окиснювача та співвідношення компонентів при різних значеннях коефіцієнта ущільнення K_y

Окиснювач	Масова частка Ti у суміші, %	Зусилля роздавлювання, Н	
		$K_y = 0,7$	$K_y = 0,9$
KNO_3	30	61,8	308,0
	38	103,0	430,6
	47	124,6	486,6
	56	119,7	516,0
	65	147,1	567,0
NaNO_3	32	74,5	393,4
	41	89,3	438,5
	50	120,7	484,6
	58	133,4	523,8
	67	157,9	586,6

Sr(NO ₃) ₂	29	0	194,2
	37	26,5	240,3
	45	52,0	291,3
	54	77,5	355,1
	62	91,2	409,1
Ba(NO ₃) ₂	30	3,9	232,5
	38	32,4	260,9
	47	58,9	340,4
	56	89,3	336,5
	65	106,9	460,1

Як видно з табл. 4.9, 4.10 та рис. 4.2, при підвищенні тиску пресування, зниженні висоти пресовки, збільшенні часу витримки, застосуванні двостороннього пресування міцність сумішей збільшується.

При цьому величина приросту густини в широкому діапазоні тисків пресування аж до досягнення монолітних сумішей не залишається постійною, а з підвищенням тиску пресування зменшується, асимптотично наближаючись до нуля.

Встановлено також, що при перепресуванні сумішей (при підвищенні тиску пресування до значень $(1...2) \cdot 10^9$ Па) ані істотного зміцнення, ані розупорядкування суміші не відбувається у порівнянні з сумішшю, отриманою при тиску, при якому досягається ρ_{max} .

Таблиця 4.4 – Вплив на відносну міцність таблеток вмісту титана у суміші та природи окиснювача при різних температурах нагріву ($K_V = 0,85$)

Окиснювач	Масова частка Ti у суміші, %	Зусилля роздавлювання (Н) при температурах (К)		
		333	293	213
NaNO ₃	32	339,4	363,0	394,4
	41	333,5	338,4	415,0
	50	367,9	412,0	426,7
	58	399,3	436,5	451,3
	67	426,7	451,3	464,0
KNO ₃	30	320,8	332,5	355,1
	38	329,6	345,3	373,8

	47	358,1	367,9	389,4
	56	383,6	417,9	428,7
	65	419,9	439,5	443,4
Sr(NO ₃) ₂	29	140,3	155,0	161,9
	37	169,7	182,5	187,4
	45	186,4	208,0	219,7
	54	235,4	248,2	260,0
	62	285,5	307,0	317,8
Ba(NO ₃) ₂	30	169,7	181,5	201,1
	38	183,4	186,4	215,8
	47	218,8	226,6	235,4
	56	258,0	299,2	313,9
	65	321,8	340,4	353,2

Таблиця 4.5 – Вплив вмісту порошку Ті у сумішах з різними окиснювачами на зміну міцності таблеток при різних температурах нагріву ($K_y = 0,85$)

Окиснювач	$\varphi_{max}/\varphi_{min}$	P_{max}/P_{min} при температурах нагріву, К		
		333	293	213
NaNO ₃	2,1	1,2	1,3	1,2
KNO ₃	2,2	1,3	1,3	1,3
Sr(NO ₃) ₂	2,1	2,3	2,0	2,0
Ba(NO ₃) ₂	2,2	1,9	1,9	1,8

Примітка: $\varphi_{max}/\varphi_{min}$ – відношення максимального вмісту Ті у суміші до мінімального; P_{max}/P_{min} – відношення зусиль роздавлювання, що відповідають цим вмістам Ті.

Таблиця 4.6 – Вплив температури нагріву на відносну міцність таблеток при різному вмісті титана у сумішах з різними окиснювачами

Окиснювач	$\frac{(P_{213K} - P_{333K}) \cdot 100}{P_{213K}}$	
	φ_{min}	φ_{max}
Ba(NO ₃) ₂	18	10
Sr(NO ₃) ₂	15	11
NaNO ₃	14	9
KNO ₃	11	6

Таблиця 4.7 – Вплив на міцність таблеток дисперсності компонентів сумішей ($\alpha = 0,80$, $K_V = 0,85$)

Суміш	Зусилля роздавлювання (Н) при фракціях окиснювача (мкм) (порошок титана ПТМ)				Зусилля роздавлювання (Н) при фракціях титана (мкм) (окиснювач фракції – 180 мкм)			
	- 45	+ 45 -100	+ 100 - 140	+140 - 280	- 45	+ 45 - 100	+ 100 - 140	+140 - 250
$\text{KNO}_3 + \text{Ti}$	375,7	357,1	333,5	301,2	414,0	363,9	310,0	258,0
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ti}$	248,2	233,5	182,5	156,0	274,7	238,4	209,9	171,7

Таблиця 4.8 – Відносна міцність таблеток залежно від способу отримання титанового порошку ($\alpha = 0,80$; $K_V = 0,85$; дисперсність титану – 45 мкм)

Суміш	Зусилля роздавлювання (Н)	
	Гідридно-кальцієвий	Електролітичний
$\text{NaNO}_3 + \text{Ti}$	375,7	366,9
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ti}$	248,2	257,0

Таблиця 4.9 – Вплив висоти запресовки на межу міцності зразків сумішей на стиснення

Склад суміші, %	Маса суміші, 10^{-3} кг	Висота запресовки, 10^{-3} м	Діаметр зразка, 10^{-3} м	Густина, кг/м^3	Тиск пресування, 10^5 Па	Межа міцності на стиснення σ_n^{cm} , 10^5 Па
KNO_3 (75) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (14) Ti (11)	1,99	9,7	13,1	1470	980	105
	3,57	17,8	13,1	1420	980	31
	4,98	25,3	13,1	1410	1961	12
	1,55	6,2	13,1	1680	1961	532
	2,07	8,5	13,3	1660	1961	345
	2,01	13,2	13,3	1620	1961	313
	5,03	22,3	13,3	1610	1961	87
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (47) Ti (53)	0,32	2,7	8,0	1910	1845	1547
	0,54	4,1	8,0	2080	1845	865
	1,02	8,1	8,0	1980	1845	399
	1,50	12,4	8,0	1920	1845	247
	1,79	15,6	8,0	1810	1845	168
	2,28	20,8	8,0	1810	1845	158

Таблиця 4.10 – Вплив часу витримки τ при пресуванні на межу міцності на стиснення суміші складу: KNO_3 (70 %), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (20 %), Ti (10 %) (висота зразка $h = (1,3 \dots 1,4) \cdot 10^{-2}$ м, діаметр – $1,31 \cdot 10^{-2}$ м, тиску пресування – $2 \cdot 10^8$ Па)

$\tau, \text{с}$	1	2	8	9	15	20	40	60
$\sigma_n^{\text{см}}, 10^5$ Па	165	172	193	201	230	221	235	216

На закінчення слід відмітити, що вплив різних чинників на міцність пресованих сумішей можна пояснити за допомогою існуючих уявлень про міцнісні зв'язки, що утворюються в процесі пресування у результаті взаємодії стискаючих зусиль.

У пресованих сумішах з хаотично розташованими частинками порошків металів та неорганічних речовин (наприклад, окиснювача) міцнісні зв'язки можуть утворюватися на окремих контактах суміжних частинок метал – метал, метал – окиснювач та окиснювач – окиснювач.

Утворення міцнісних зв'язків на контактах частинок метал – метал можливо при їх відносному переміщенні та деформації.

В результаті тертя, що виникає при взаємному переміщенні суміжних частинок металу, можливе як контактне налипання, так і приварювання частинок. При цьому міцність приварювання настільки велика, що процес руйнування у області приварювання має глибинний характер. При такому вигляді міцнісного зв'язку пресовані суміші можуть мати значну міцність як на стиснення, так і на розтяг.

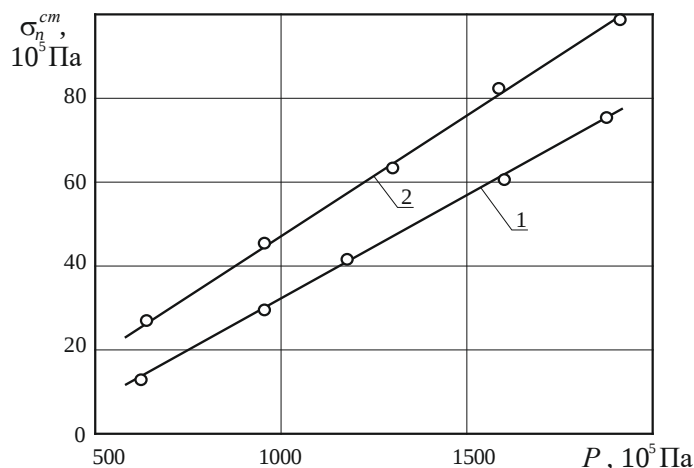


Рисунок 4.2 – Залежність межі міцності на стиснення суміші на основі Ті (65 %) та NaNO_3 (30 %) від виду пресування (зразки діаметром $9 \cdot 10^{-3}$ м):
1 – одностороннє пресування; 2 – двостороннє пресування

Зв'язок за рахунок контактного налипання металевих частинок також забезпечує відносно високу міцність спресованої суміші.

Міцнісні зв'язки, що виникають при взаємодії частинок метал – окиснювач або окиснювач – окиснювач, обумовлюються контактним налипанням і визначаються, головним чином, міцнісними характеристиками окиснювача. Міцність такого зв'язку може бути більш-менш значною тільки на стиснення.

Таким чином, найбільш сильними є зв'язки, що виникають на окремих контактах суміжних частинок металевого порошкоподібного компонента. При значному вмісті металевого порошку у суміші її міцність визначається зв'язками між частинками металу, при малому – між частинками окиснювача.

На завершення представлено нові результати досліджень впливу підвищених температур нагріву зразків сумішей (до 800 К), яким можуть піддаватись вироби при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні (наприклад, при пожежах у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, в умовах їх транспортування при займанні близько розташованих

об'єктів, а також в умовах пострілу та польоту виробів при їх запусках тощо) на їх граничні термопружні напруження для різних значень технологічних параметрів (рис. 4.3 – 4.6).

З даних, представлених на рис. 4.3 – 4.6 випливає, що при збільшенні температури нагріву до 800 К величина σ^* зменшується: для суміші Ti + NaNO_3 – у 1,6 рази ($\alpha = 0,5$) та у 2,1 разу ($\alpha = 1,86$); для суміші Ti + KNO_3 – у 1,9 рази ($\alpha = 0,25$) та у 2,7 разу ($\alpha = 1,58$); для суміші Ti + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,7 рази ($\alpha = 0,27$) та у 2 рази ($\alpha = 1,46$); для суміші Ti + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,6 разу ($\alpha = 0,28$) та у 1,9 рази ($\alpha = 1,6$).

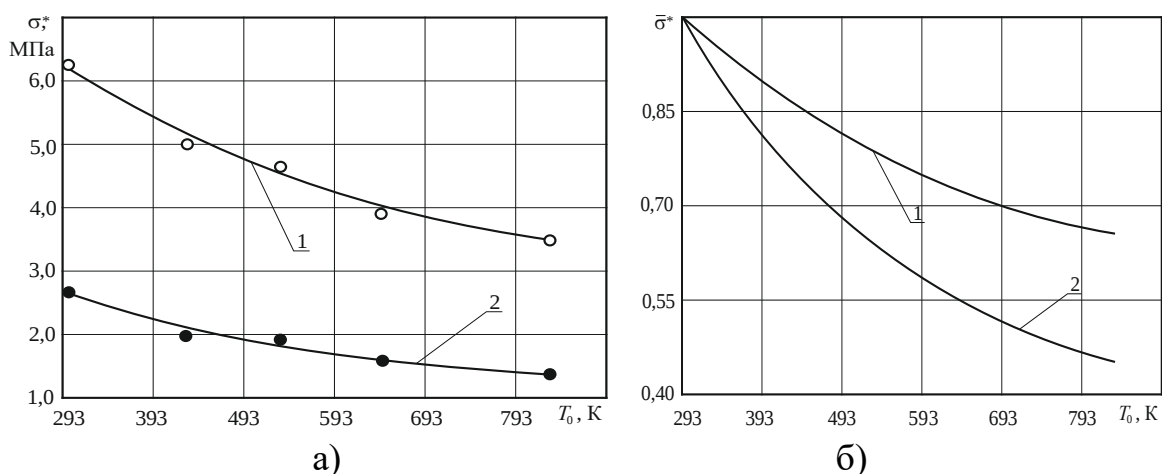


Рисунок 4.3 – Залежність граничних термопружних напружень σ^* (а) та їх відносних величин $\bar{\sigma}^*$ (б) ($\bar{\sigma}^* = \frac{\sigma^*}{\sigma^*|_{T_0=293\text{K}}}$, де $\sigma^*|_{T_0=293\text{K}}$ – значення σ^* при $T_0 = 293\text{ K}$) у зразках сумішей титану з нітратом натрію від температури нагріву для різних коефіцієнтів надлишку окиснювача: 1 – $\alpha = 0,15$; 2 – $\alpha = 1,86$; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані

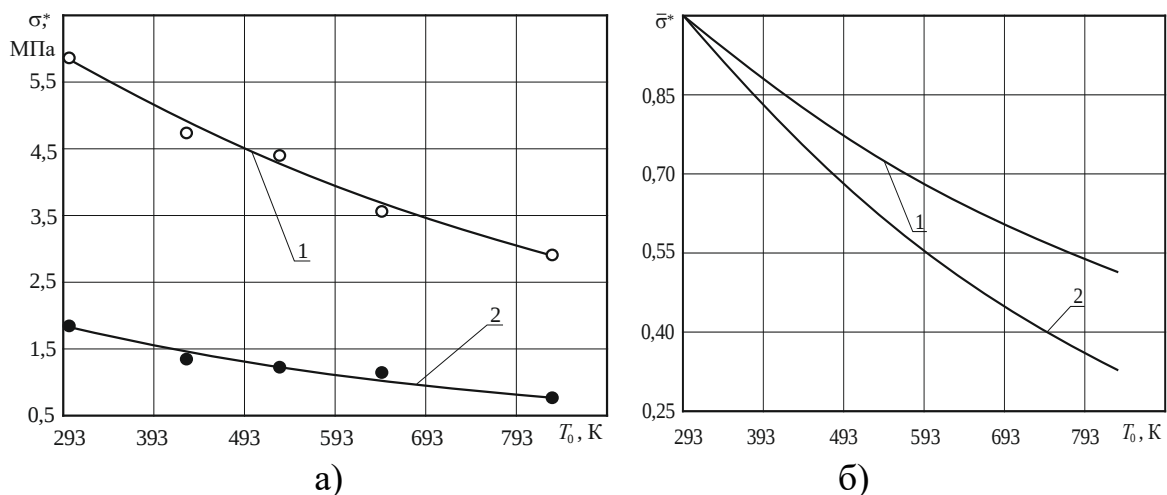


Рисунок 4.4 – Залежність граничних термопружних напружень σ^* (а) та їх відносних величин $\bar{\sigma}^*$ (б) у зразках сумішей титану з нітратом калію від температури нагріву для різних коефіцієнтів надлишку окиснювача: 1 – $\alpha = 0,25$; 2 – $\alpha = 1,58$; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані

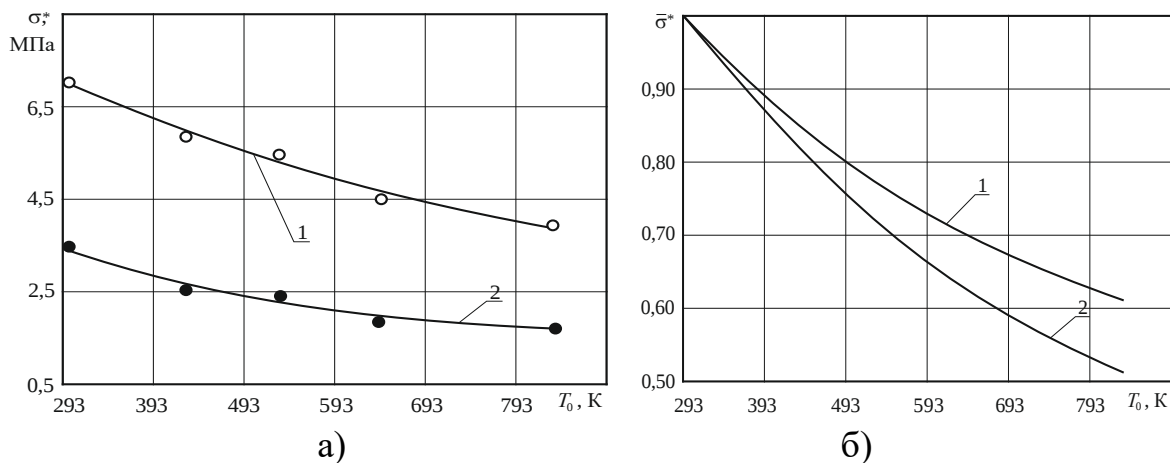


Рисунок 4.5 – Залежність граничних термопружних напружень σ^* (а) та їх відносних величин $\bar{\sigma}^*$ (б) у зразках сумішей титану з нітратом барію від температури нагріву для різних коефіцієнтів надлишку окиснювача: 1 – $\alpha = 0,27$; 2 – $\alpha = 1,46$; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані

Також в результаті проведених досліджень було встановлено, що найбільш суттєвий вплив на залежність $\sigma^*(T_0)$ надає коефіцієнт надлишку окиснювача в суміші: при збільшенні α від 0,15 до 1,86 σ^* зменшується у 2,3...2,8 рази (для суміші Ti + NaNO₃); при збільшенні α від 0,25 до 1,58 σ^* зменшується у 2,9...3,4 рази (для суміші Ti + KNO₃); при збільшенні α від 0,27 до 1,46 σ^* зменшується у 2,1...2,3 рази (для суміші Ti + Ba(NO₃)₂); при збільшенні α від 0,28 до 1,6 σ^* зменшується у 3,1...3,7 рази (для суміші Ti + Sr(NO₃)₂). Вплив решти технологічних параметрів (наприклад, d_m та d_N при заданих $K_V = 0,9...0,95$) на залежності $\sigma^*(T)$ для розглядуваних сумішей суттєво менше, ніж вплив α (більше, ніж у 4...5 разів), тобто їх впливом можна у першому наближенні знехтувати.

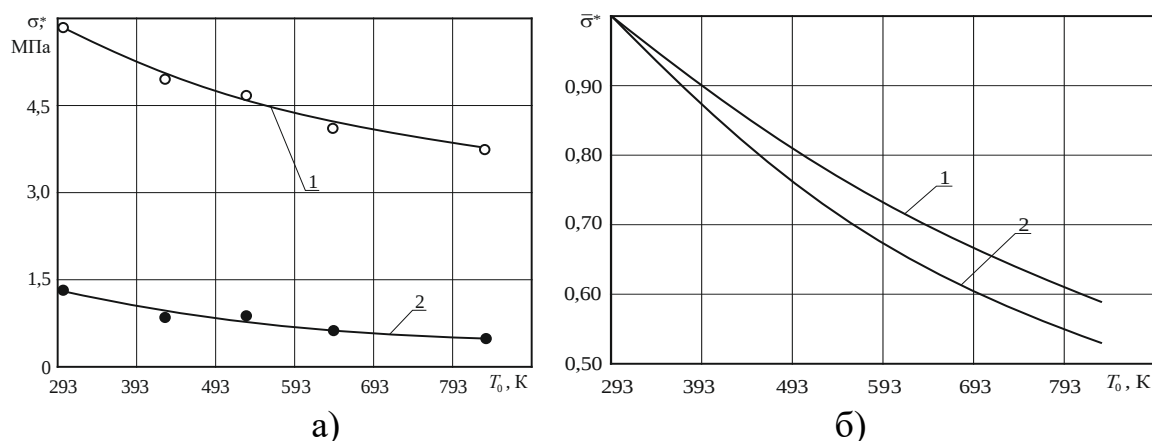


Рисунок 4.6 – Залежність граничних термопружних напружень σ^* (а) та їх відносних величин $\bar{\sigma}^*$ (б) у зразках сумішей титану з нітратом стронцію від температури нагріву для різних коефіцієнтів надлишку окиснювача: 1 – $\alpha = 0,28$; 2 – $\alpha = 1,6$; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані

4.2 Закономірності впливу дисперсності порошків металевого пального та параметрів навколишнього середовища на температуру займання та час загоряння їх частинок у потоці газоподібних продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача

Проведені (див. розділ 1) систематизація та аналіз існуючих досліджень поведінки компонентів сумішей в умовах підвищених температур нагріву дозволяють встановити особливості механізму високотемпературного окиснення, займання та горіння частинок титану у активних окиснювальних середовищах (O_2 , $O_2 + N_2$ та ін.), які є основними газоподібними продуктами термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів ($NaNO_3$, KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ та ін.) при температурах, властивих конденсованій фазі сумішей в умовах їх займання та розвитку горіння. Вони містять окремі результати по кінетичним характеристикам їх процесу розкладання, окиснення, займання та горіння частинок металу у газоподібних продуктах розкладання окиснювача. Однак цих результатів недостатньо для визначення закономірностей впливу дисперсності металевого пального та основних параметрів навколишнього середовища (температури, тиску швидкості газового потоку, відносної концентрації у ньому водню) на такі важливі характеристики процесу горіння сумішей як температура займання (T_z , К) та час згоряння (τ_z) частинок металу у потоці газоподібних продуктів термічного розкладання окиснювачів (O_2 , $O_2 + N_2$). При цьому вказаних даних також не вистачає для побудови адекватних експериментально-статистичних моделей для формування бази даних по пожежонебезпечним піротехнічним виробам на основі розглядуваних сумішей.

Тому на стандартному піротехнічному обладнанні (див. розділ 2) були проведені експериментальні дослідження з впливу вказаних вище параметрів газового потоку продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача на температуру займання та час згоряння частинок титану [44, 64, 66].

Температура займання частинок титану у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача. Результати проведених експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу на температуру займання частинок титану таких важливих параметрів, як їх розмір, відносний масовий вміст кисню у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача та тиск навколишнього середовища, що характеризують їх здатність до прискорення процесу займання та розвитку горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків представлено на рис. 4.7 – 4.9 .

За температуру займання (T_z , К) частинок металів у газоподібному середовищі, що нагріваються, приймалася їх мінімальна температура, при якій починався процес їх горіння.

Аналіз отриманих результатів показує, що при збільшенні середнього розміру частинок порошку титану d_m від 45 мкм до 280 мкм для діапазонів зміни відносної масової концентрації O_2 $C_{O_2} = 0,2...0,8$ та зовнішнього тиску $P = 10^5...10^7$ Па температура займання частинок T_z зменшується у 1,1...1,2 рази. При цьому збільшення C_{O_2} від 0,2 до 0,8 призводить до зменшення T_z у 1,25...1,3 рази, а підвищення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання T_z у 1,3...1,35 рази. Встановлено також, що для розглядуваних діапазонів зміни технологічних чинників ($\alpha = 0,3...1,4$; $K_Y = 0,9...0,95$; $d_m = 45...280$ мкм; $d_N < 280$ мкм) та параметрів навколишнього середовища ($C_{O_2} = 0,2...0,8$; $P = 10^5...10^7$ Па) при застосуванні піротехнічних нітратно-титанових сумішей процеси займання металевих палих у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача аж до виникнення полум'їв протікає стабільно без вибухонебезпечного розвитку.

Час згоряння частинок титану у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача. Результати проведених експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу на час згоряння (τ_z , с) частинок титану у потоці газоподібних продуктів $O_2 + N_2$ їх розміру (d_m , мкм), відносної масової концентрації кисню (C_{O_2}), швидкості газового потоку (V , м/с) та зовнішнього тиску (P , Па) представлено на рис. 4.10 – 4.13.

Аналіз отриманих даних, представлених на рис. 4.10 – 4.13, свідчить, що зміна вказаних параметрів суттєво впливає на характер поведінки часу горіння частинок металевого пального: збільшення d_m призводить до помітного зростання τ_z (у 4...6 разів), а збільшення C_{O_2} , V та P – до зменшення τ_z у 1,8...3,2 рази (для C_{O_2}), у 1,6...3,8 рази (для V) та у 1,6...3,3 рази (для P).

За час згоряння (τ_z , с) частинок титану у газоподібному середовищі, що нагрілось до температури ($T_c = 800...850$ К), притаманній конденсованій фазі суміші до моменту її займання, приймався час від моменту виникнення світіння навколо частинки до моменту його припинення.

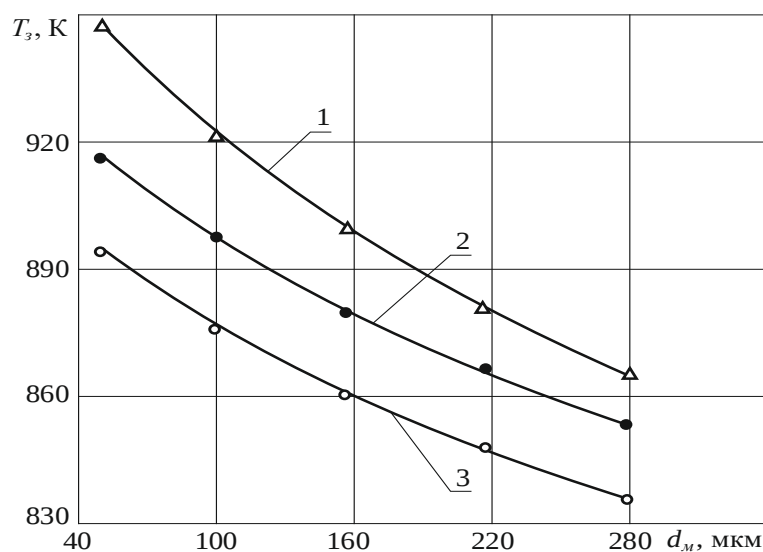


Рисунок 4.7 – Залежність температури займання частинки титану в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різної відносної масової концентрації кисню у ньому ($P = 10^5$ Па): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,6$; 3 – $C_{O_2} = 0,8$

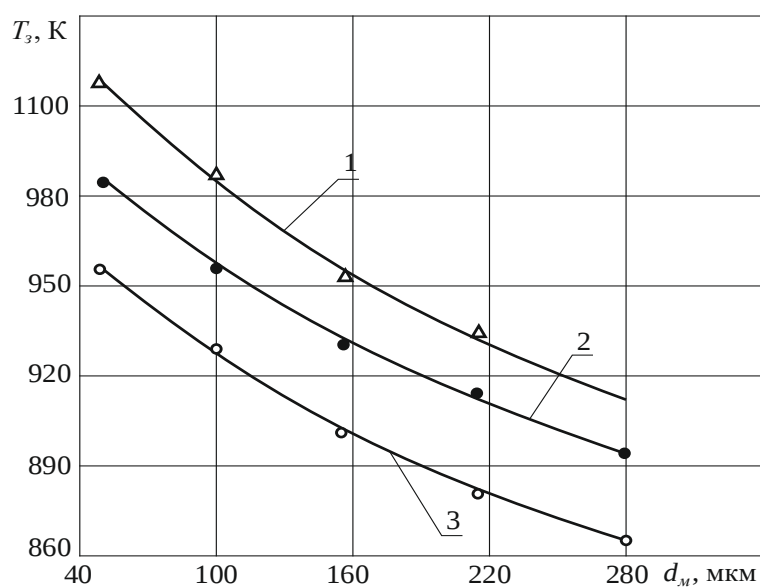


Рисунок 4.8 – Залежність температури займання частинки титану в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних значень зовнішнього тиску ($C_{O_2} = 0,2$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^6$ Па; 3 – $P = 10^7$ Па

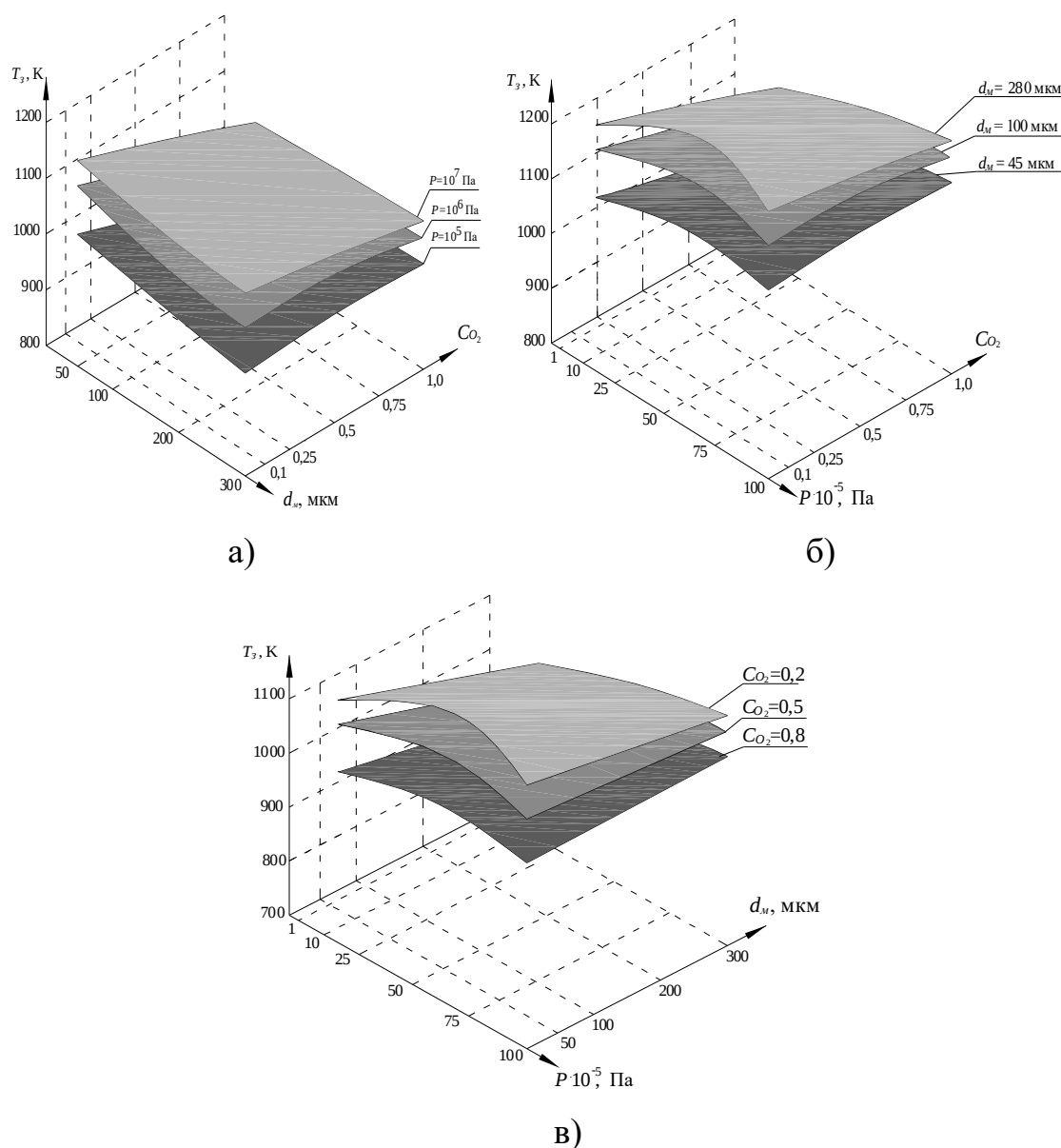


Рисунок 4.9 – Тримірне зображення залежностей температури займання частинки титану в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від наступних параметрів: а) – від C_{O_2} та d_m ; б) – від C_{O_2} та P ; в) – від P та d_m

Крім цього, в результаті праведних досліджень для використовуваних на практиці діапазонів зміни розглядуваних параметрів (d_m , C_{O_2} , V та P) процес горіння частинок титану протікає стабільно без вибухових фрагментацій.

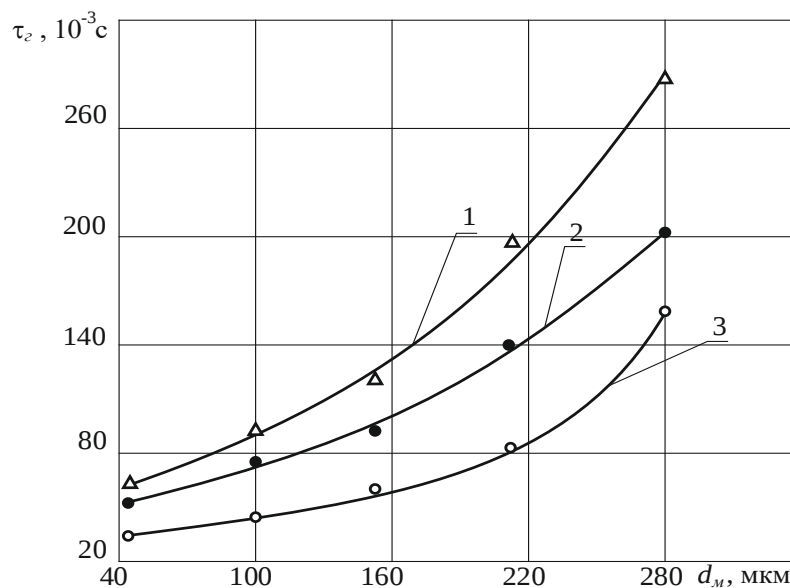


Рисунок 4.10 – Залежність часу згоряння частинки титану у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різної відносної масової концентрації кисню ($P = 10^5$ Па, $T_c = 973$ К, $V = 1$ м/с): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,6$; 3 – $C_{O_2} = 0,8$

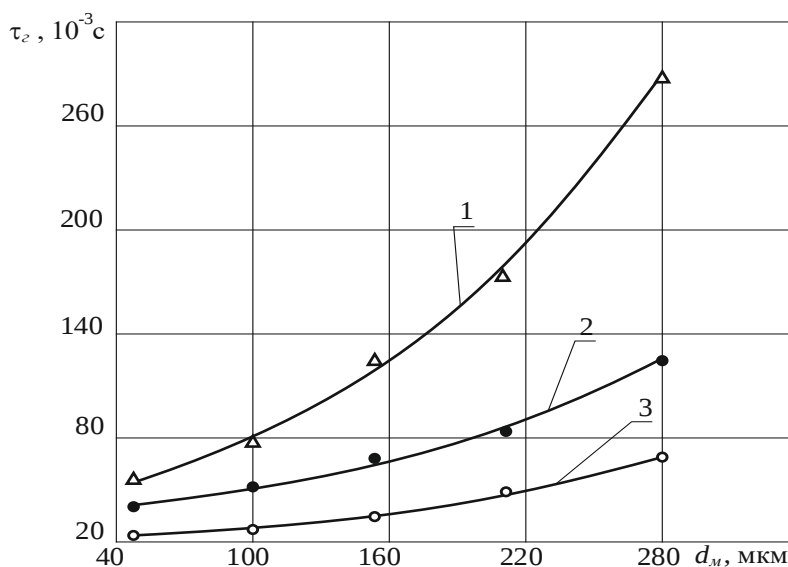


Рисунок 4.11 – Залежність часу згоряння частинки титану у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних швидкостей обдуву ($C_{O_2} = 0,2$; $P = 10^5$ Па, $T_c = 973$ К): 1 – $V = 1$ м/с; 2 – $V = 5$ м/с; 3 – $V = 10$ м/с

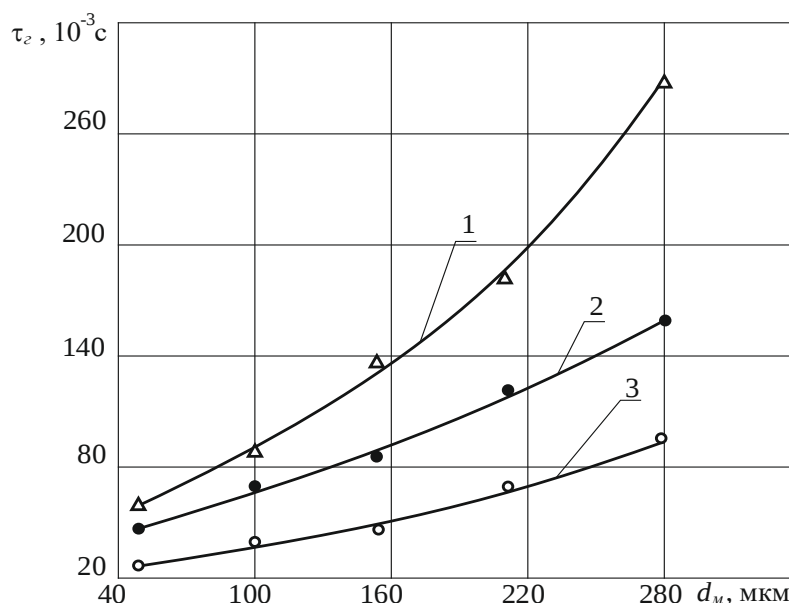


Рисунок 4.12 – Залежність часу згоряння частинки титану у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних зовнішніх тисків ($C_{O_2} = 0,2$; $V = 1$ м/с, $T_c = 973$ К): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^6$ Па; 3 – $P = 10^7$ Па

4.3 Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння сумішей

Результати експериментальних досліджень [63, 121] закономірностей впливу технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів, їх коефіцієнта ущільнення) та параметрів навколишнього середовища (зовнішнього тиску, складу середовища) на відносний масовий вміст конденсованих продуктів згоряння g_k ($g_k = M_k/M_0$, де M_k – маса конденсованих продуктів згоряння (високотемпературний конденсат); M_0 – загальна маса усіх продуктів згоряння) для розглядуваних сумішей дозволили встановити, що зміна коефіцієнта надлишку окиснювача в діапазоні $\alpha = 0,3 \dots 1,4$ та зовнішнього тиску $P = 10^5 \dots 10^7$ Па (області стійкого розвитку процесу горіння) призводить до збільшення величини g_k у 2...3 рази; при цьому зміна інших параметрів з перерахованих вище призводить до зміни g_k у 1,01...1,03 рази, тобто є нехтувано малим.

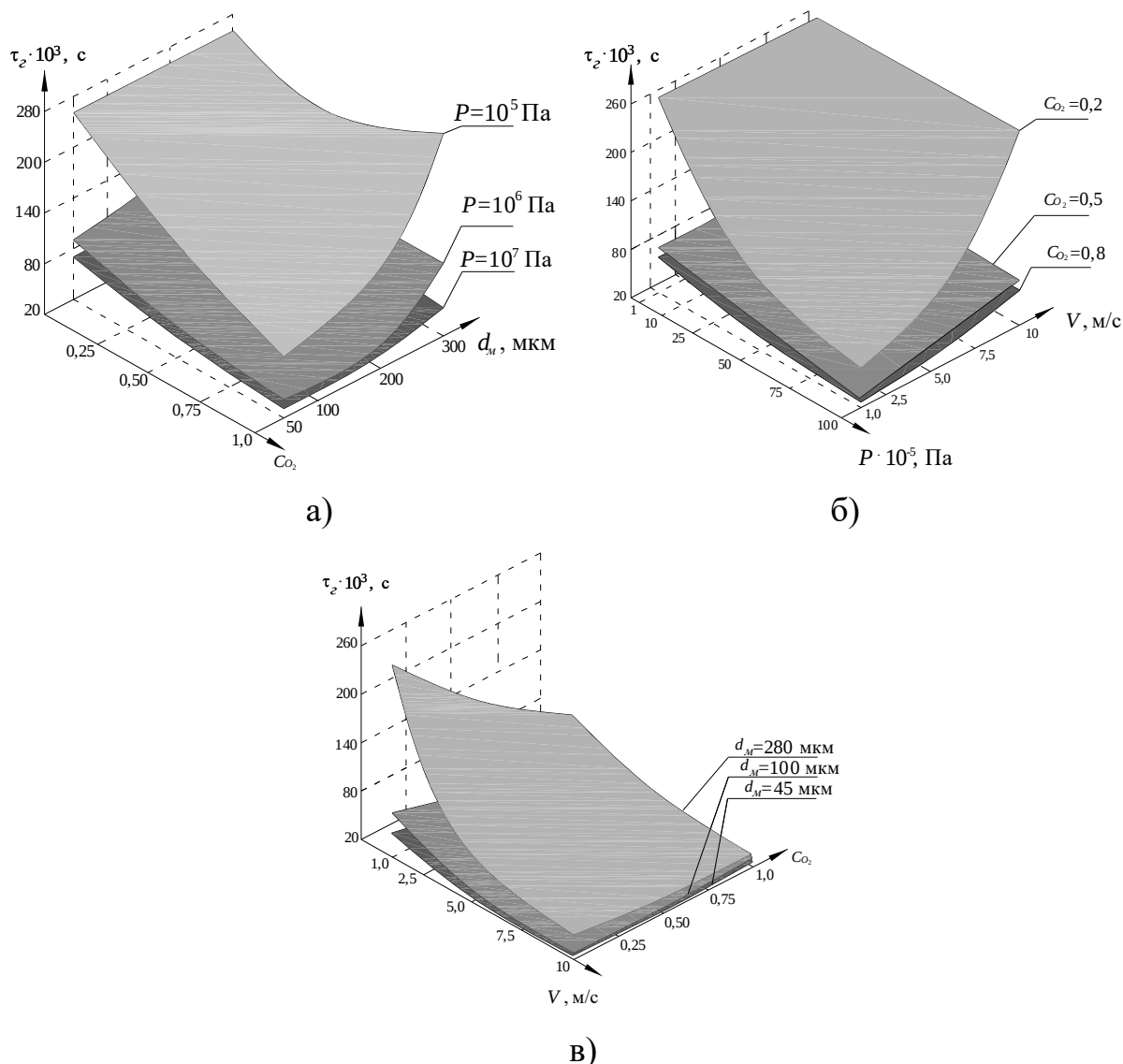


Рисунок 4.13 – Тривимірне зображення залежностей часу згоряння частинки титану у газовому потоці $O_2 + N_2$ від таких параметрів ($T_c = 1100 \text{ К}$): а) – від d_M та C_{O_2} ($V = 1 \text{ м/с}$); б) – від V_n та P ($d_M = 45 \text{ мкм}$); в) – від C_{O_2} та V ($P = 10^5 \text{ Па}$)

Залежності $g_k(\alpha, P)$ представлено на рис. 4.14. З цих даних випливає, що залежність $g_k(\alpha)$ має екстремальний характер: g_{kmax} знаходиться при $\alpha = 0.95 \dots 1.05$, при цьому збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення g_k у $1.5 \dots 2$ рази, не впливаючи на характер залежності $g_k(\alpha)$. При цьому склад конденсованих продуктів згоряння нітратно-титанових сумішей

4.4 Закономірності впливу технологічних чинників на залежності швидкості розвитку процесу горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску

З метою дослідження загального характеру поведінки залежностей $u(T_0, P)$ для сумішей при розглядуваних значеннях технологічних параметрів та зовнішніх чинників вказані залежності досліджувалися в діапазоні зміни α : $\alpha_{ВМГ} < \alpha < \alpha_{НМГ}$, де $\alpha_{ВМГ} = 0,3 \dots 0,35$ – верхня концентрована межа горіння, а $\alpha_{НМГ} = 1,4 \dots 1,43$ – нижня концентрована межа горіння. Це було обумовлено тим, що на практиці суміші зі значеннями α , які близькі до $\alpha_{ВМГ}$ або $\alpha_{НМГ}$ не застосовують внаслідок їх явної нестабільності в умовах зовнішніх термодій.

Всі встановлені нижче закономірності характеру поведінки залежностей $u(T_0, P)$ отримані вперше та можуть бути використані в якості складової частини загальної бази даних з формування пожежонебезпечних властивостей сумішей в умовах зовнішніх термодій [39, 41, 43, 68, 121, 122].

Закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача (α), середнього розміру частинок порошку титану (d_m) та нітратовмісного окиснювача (d_N), зовнішнього тиску (P) на залежність швидкості горіння від температури нагріву ($u(T_0)$). При дослідженні залежностей $u(T_0)$ найбільш докладно були розглянуті ущільнені суміші $Ti + NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, які нині найбільш широко використовуються у піротехнічних виробках різного призначення.

Суміші $Ti + NaNO_3$. З даних, представлених на рис. 4.15 – 4.20 випливає, що збільшення T_0 від 293 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 1,5...3,6 рази; при цьому із зростанням T_0 залежність $u(T_0)$ підсилюється у 1,3...1,6 рази. Крім цього, збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача призводить до зменшення швидкості горіння та

помітного послаблення залежності $u(T_0)$: зростання α від 0,35 до 1,4 призводить до зменшення величини швидкості горіння у 3,7...3,9 рази та послаблення залежності $u(T_0)$ у 2,1...2,3 рази. Зменшення дисперсності порошку металевого пального призводить до зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$: зменшення значень d_m від 280 мкм до 45 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,9...2,8 рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,7...1,9 рази.

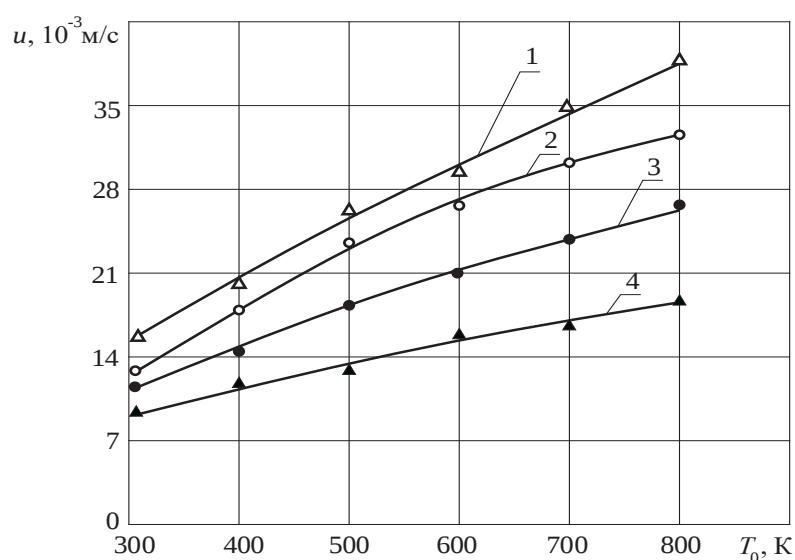


Рисунок 4.15 – Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву ($d_m = 45$ мкм, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $\alpha = 0,35$; 2 – $\alpha = 0,5$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4 – $\alpha = 1,4$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані

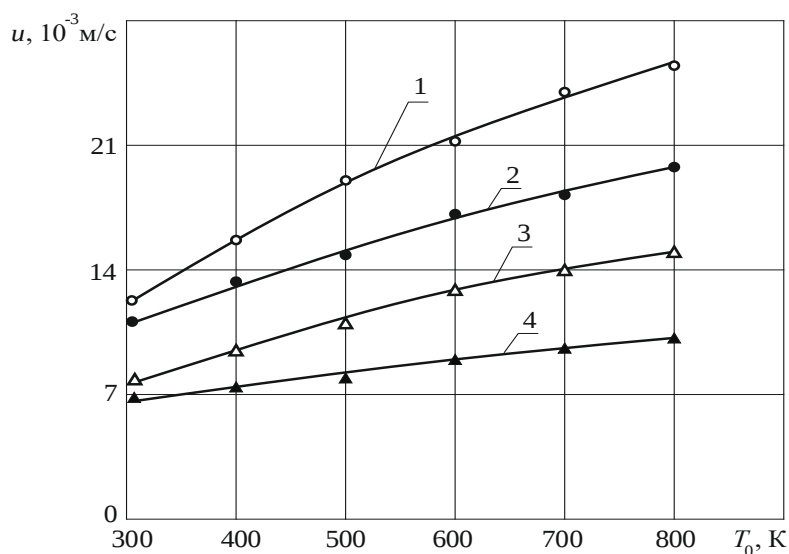


Рисунок 4.16 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 45$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 190$ мкм; 4 – $d_m = 280$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.15)

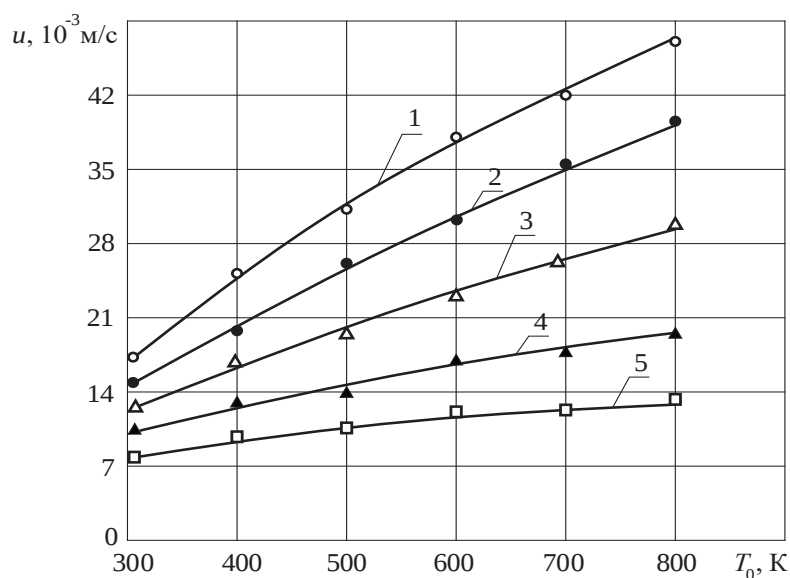


Рисунок 4.17 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву для коефіцієнта надлишку окислювача $\alpha = 0,35$ ($d_m = 45$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.15)

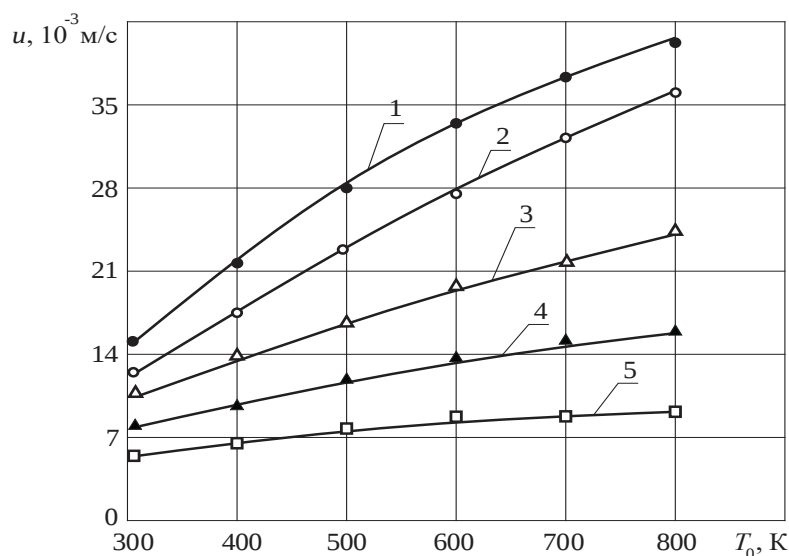


Рисунок 4.18 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву для коефіцієнта надлишку окислювача $\alpha = 0,5$ ($d_m = 45$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.15)

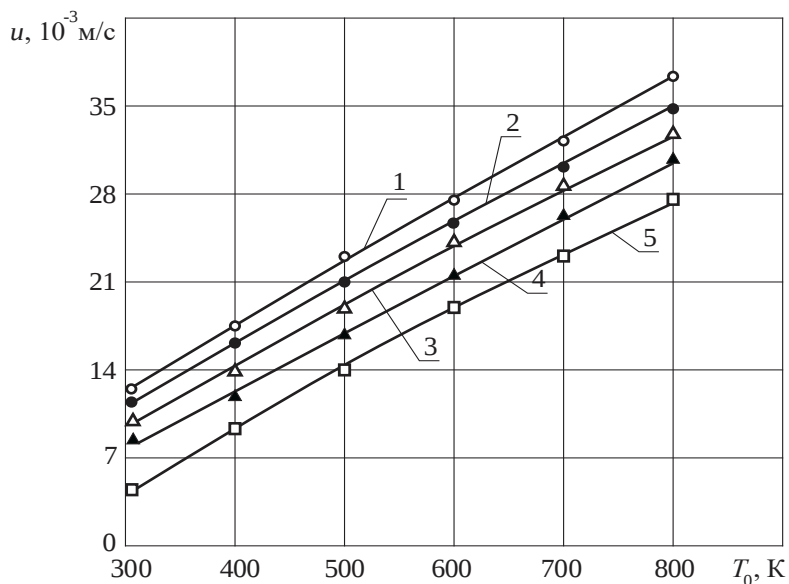


Рисунок 4.19 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,35...0,40$ ($d_m = 74,5$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.15)

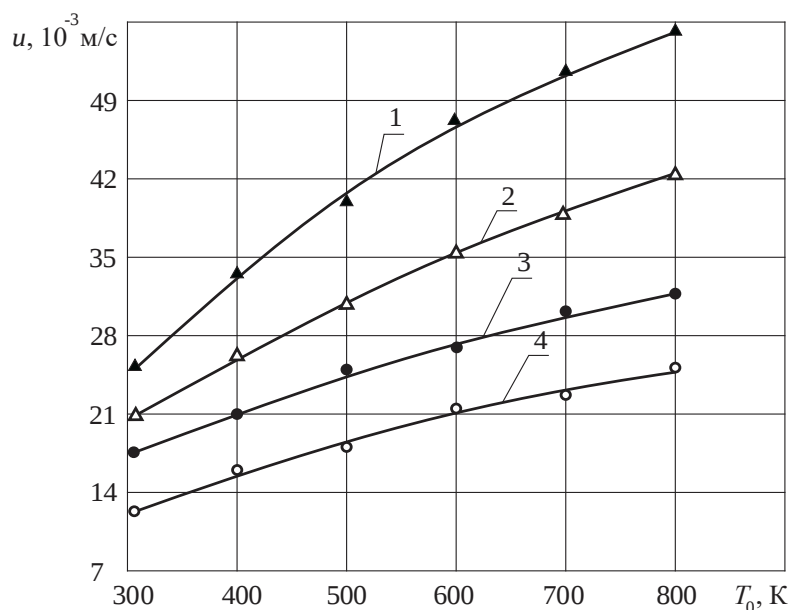


Рисунок 4.20 – Вплив зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат натрію від температури нагріву ($\alpha = 1,0$; $d_m = 45$ мкм, $d_N = 106$ мкм): 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 5 \cdot 10^6$ Па; 3 – $P = 10^6$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па (решта позначень аналогічні рис. 4.15)

Зміна дисперсності порошку окиснювача суттєво впливає на швидкість горіння та характер залежності $u(T_0)$ тільки для певних значень α : збільшення величини d_N від 50 мкм до 140 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 2,8...3,6 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,8...2,1 рази тільки для діапазонів зміни $\alpha = 0,35...0,40$, а при $\alpha > 0,35...0,40$ – величина швидкості горіння та характер залежності $u(T_0)$ практично не змінюється. Збільшення зовнішнього тиску призводить до значного зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для усіх досліджуваних діапазонів зміни α , d_m та d_N : зміна зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 2,6...3,0 рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,8...2,1 рази.

Суміш $Ti + Ba(NO_3)_2$. Результати проведених досліджень показують, що характер впливу коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів, зовнішнього тиску на залежність $u(T_0)$ такий же, як й для розглянутих вище сумішей. На рис. 4.21, 4.22 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...1,7 разу; 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 45 мкм до 280 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 2,0...2,3 рази та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,4 рази. Збільшення дисперсності порошку окислювача для розглядуваного діапазону зміни α надає такого ж впливу як на швидкість горіння, так й на характер залежності $u(T_0)$ (відмінності не перевищують 1,03...1,15 разу). Збільшення зовнішнього тиску призводить вже до меншого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для розглядуваних значень α , d_m та d_N : зростання зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 1,8...2,1 рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,1...1,3 рази.

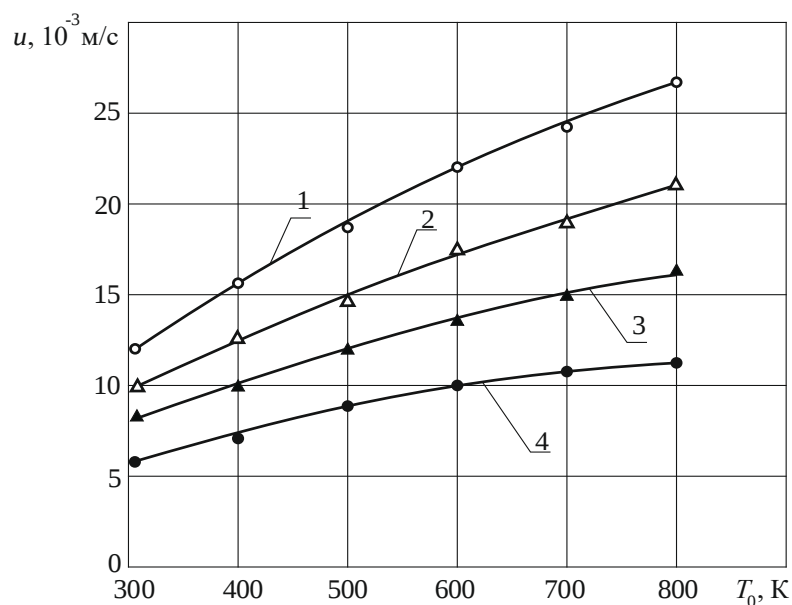


Рисунок 4.21 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат барію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^5$ Па ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106$ мкм): $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані; 1 – $d_m = 45$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 190$ мкм; 4 – $d_m = 280$ мкм

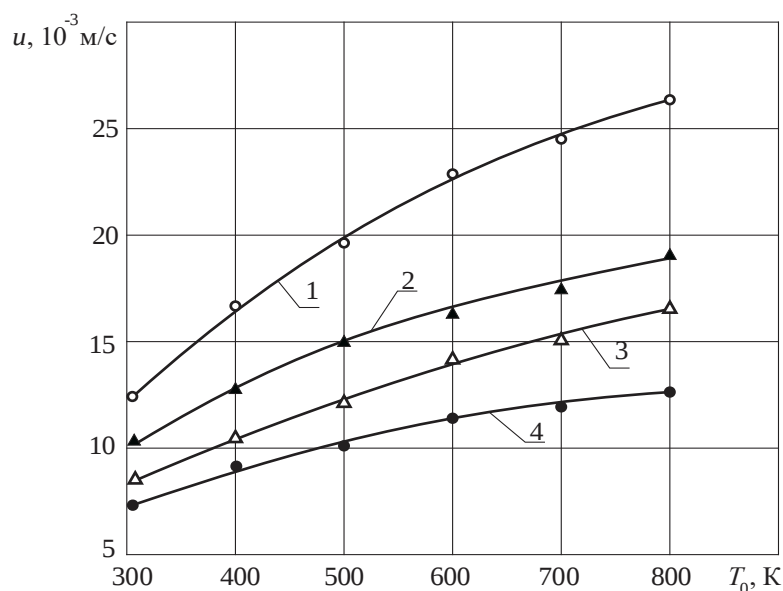


Рисунок 4.22 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат барію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^7$ Па (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

Суміш Ti + Sr(NO₃)₂. Для розглядуваних сумішей нижче на рис. 4.23, 4.24 представлено результати експериментальних досліджень, які кількісно помітно відрізняються від аналогічних результатів для вказаних вище сумішей; при цьому, що стосується якісного впливу як технологічних параметрів, так й зовнішніх чинників на характер залежності $u(T_0)$, то він однаковий для усіх сумішей. Встановлено, що при збільшенні T_0 від 293 К до 800 К швидкість горіння збільшується у 1,9...2,3 рази, а залежність $u(T_0)$ підсилюється у 1,3...1,8 рази. Збільшення дисперсності порошку металевого пального призводить до більш слабкого зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(T_0)$: збільшення значень d_m від 45 мкм до 280 мкм призводить до зменшення швидкості горіння тільки у 1,3...1,4 рази та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,1...1,2 рази. Збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння лише у 1,8...2,1 рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,4 рази.

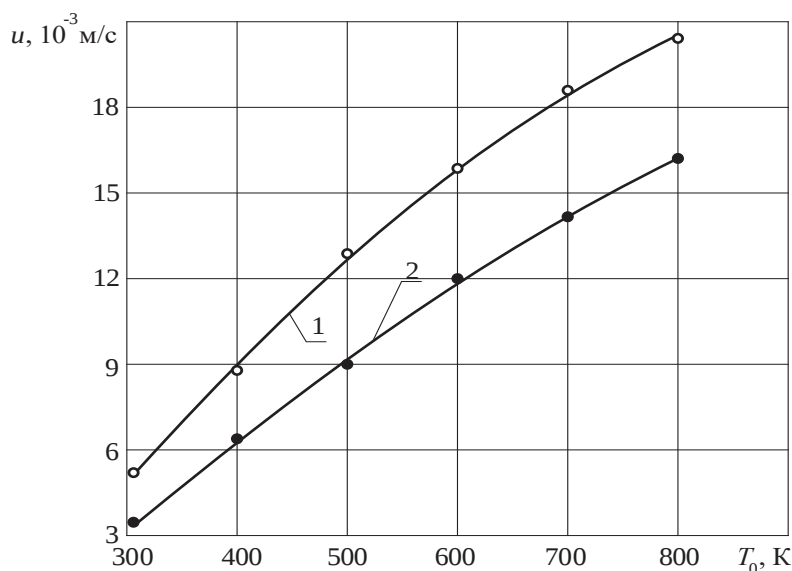


Рисунок 4.23 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат стронцію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^5$ Па ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 45$ мкм; 2 – $d_m = 280$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

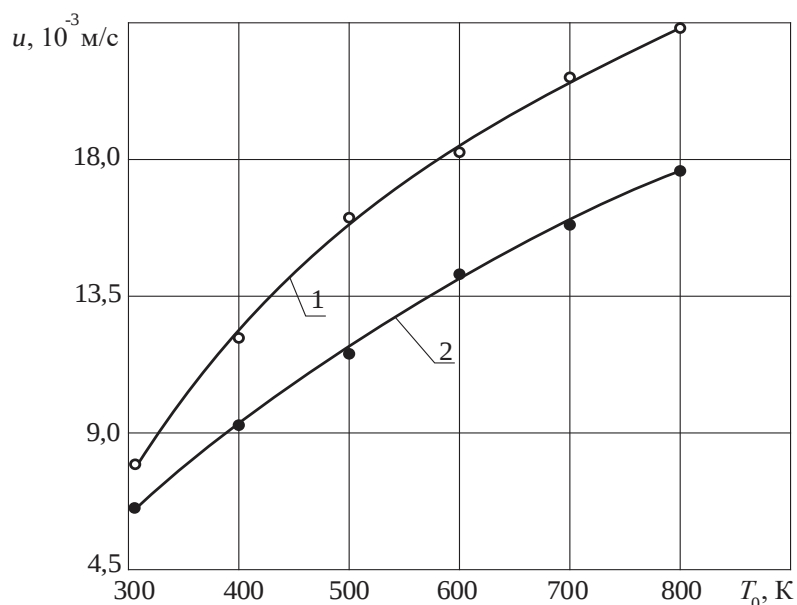


Рисунок 4.24 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат стронцію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^7$ Па (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

Закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача (α), середнього розміру частинок порошку титану (d_m) та нітратовмісного окиснювача (d_N), зовнішнього тиску (P) на залежність швидкості горіння від зовнішнього тиску ($u(P)$). При дослідженні залежностей $u(P)$ також найбільш докладено були розглянуті ущільнені суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Суміш $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$. З результатів, наведених на рис. 4.25 – 4.30, випливає, що збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння у 1,7...3,6 рази; при цьому із зростанням P залежність $u(P)$ також підсилюється, але у меншій мірі, ніж залежність $u(T_0)$ при зростанні T_0 .

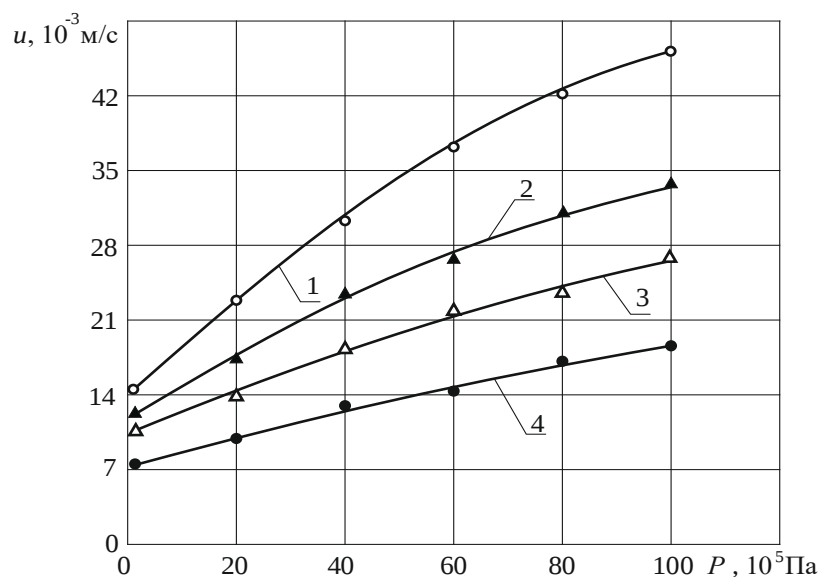


Рисунок 4.25 – Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску ($d_M = 45$ мкм, $d_N = 106$ мкм, $T_0 = 293$ K): 1 – $\alpha = 0,35$; 2 – $\alpha = 0,5$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4 – $\alpha = 1,4$ (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

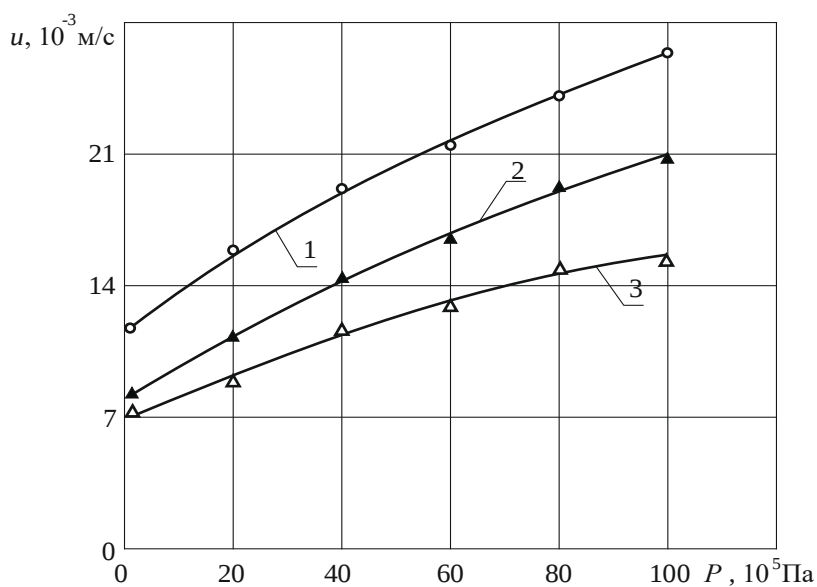


Рисунок 4.26 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм, $T_0 = 293$ K): 1 – $d_M = 45$ мкм; 2 – $d_M = 190$ мкм; 3 – $d_M = 280$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

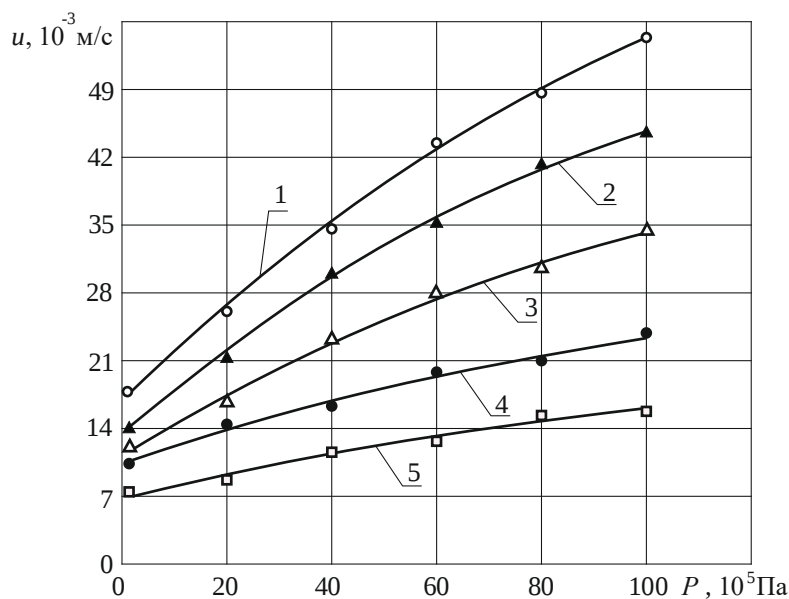


Рисунок 4.27 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,35$ ($d_m = 45$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

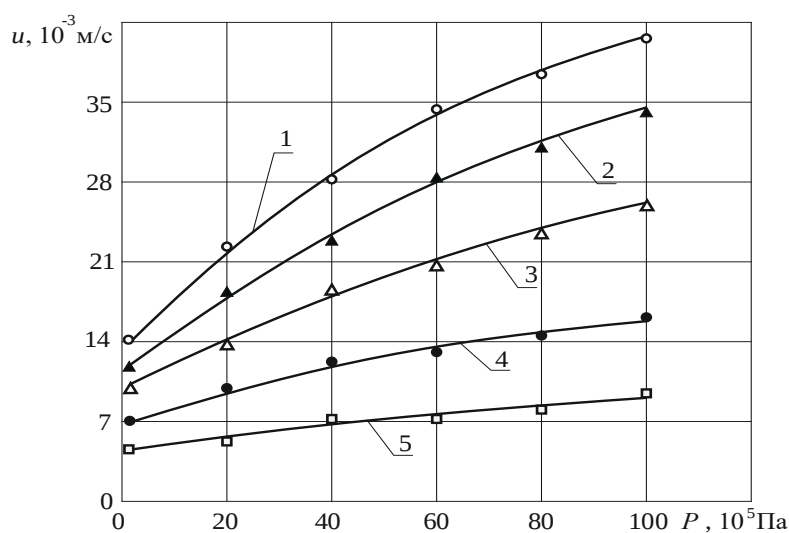


Рисунок 4.28 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,5$ ($d_m = 45$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

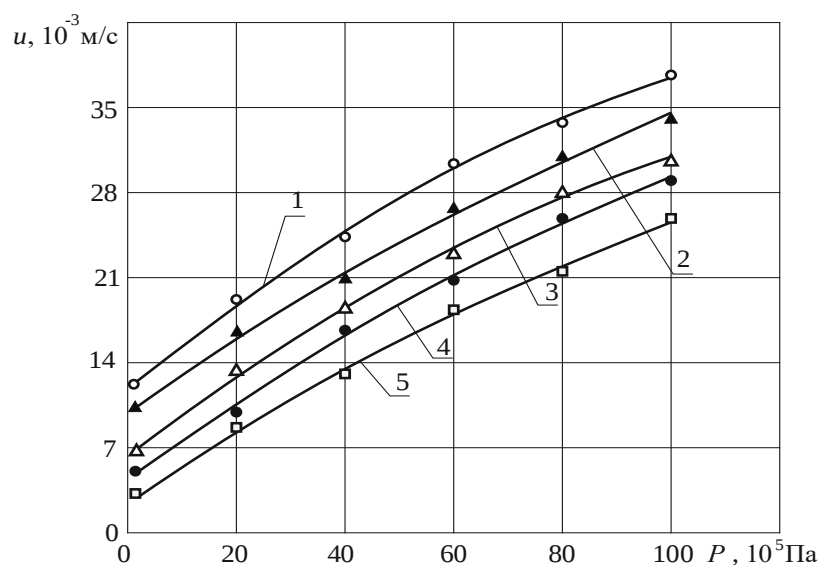


Рисунок 4.29 – Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,40 \dots 0,45$ ($d_m = 45$ мкм, $T_0 = 293$ К): 1 – $d_N = 50$ мкм; 2 – $d_N = 106$ мкм; 3 – $d_N = 117,5$ мкм; 4 – $d_N = 142,5$ мкм; 5 – $d_N = 220$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

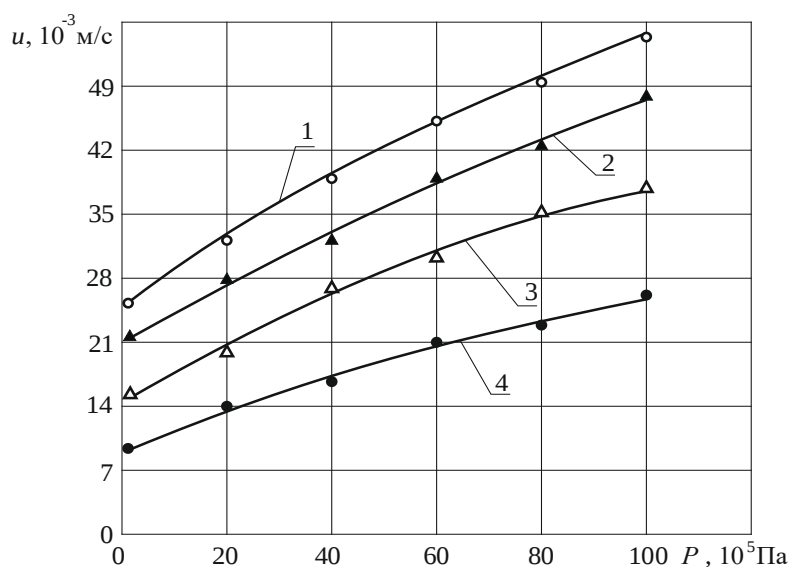


Рисунок 4.30 – Вплив температури нагріву на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$, $d_m = 45$ мкм, $d_N = 106$ мкм): 1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 700$ К; 3 – $T_0 = 500$ К; 4 – $T_0 = 300$ К (решта позначень аналогічні рис. 4.21)

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 0,35 до 1,4 величина швидкості горіння зменшується у 3,8...5,3 рази, а залежність $u(P)$ послаблюється у 2,1...2,5 рази. Збільшення дисперсності порошку металевого пального призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$: збільшення значень d_m від 45 мкм до 280 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 1,6...1,9 рази та послаблення залежності $u(P)$ у 1,3...1,7 рази. Зміна дисперсності порошку окиснювача, як й при розгляданні залежності $u(T_0)$, також надає суттєвого впливу на швидкість горіння та характер залежності $u(P)$ тільки для певних діапазонів зміни α : зменшення величини d_N від 220 мкм до 50 мкм призводить до зростання швидкості горіння у 2,7...3,4 рази та підсилення залежності $u(P)$ у 1,9...2,1 рази також тільки для значень $\alpha = 0,35...0,40$, а при $\alpha > 0,40...0,45$ величина швидкості горіння та характер залежності $u(P)$ стають практично незалежними від величини d_N . Збільшення температури нагріву призводить до суттєвого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(P)$ для усіх досліджуваних діапазонів зміни α , d_m та d_N : зміна температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 2,3...2,7 рази та підсилення залежності $u(P)$ у 1,5...1,8 рази.

Суміш $Ti + Ba(NO_3)_2$. Проведені дослідження, також, як й для залежності $u(T_0)$, показують, 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. 4.31, 4.32 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 рази; при цьому вплив α характер

залежності $u(P)$ при збільшенні P також виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,2...1,5 рази), 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 280 мкм до 45 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,7...2,1 рази та посилення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 рази. Зменшення дисперсності порошку окиснювача надає аналогічного впливу на швидкість горіння та на характер залежності $u(P)$ тільки для певних діапазонів зміни α . 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...1,8 рази та підсилення залежності $u(P)$ у 1,05...1,2 рази.

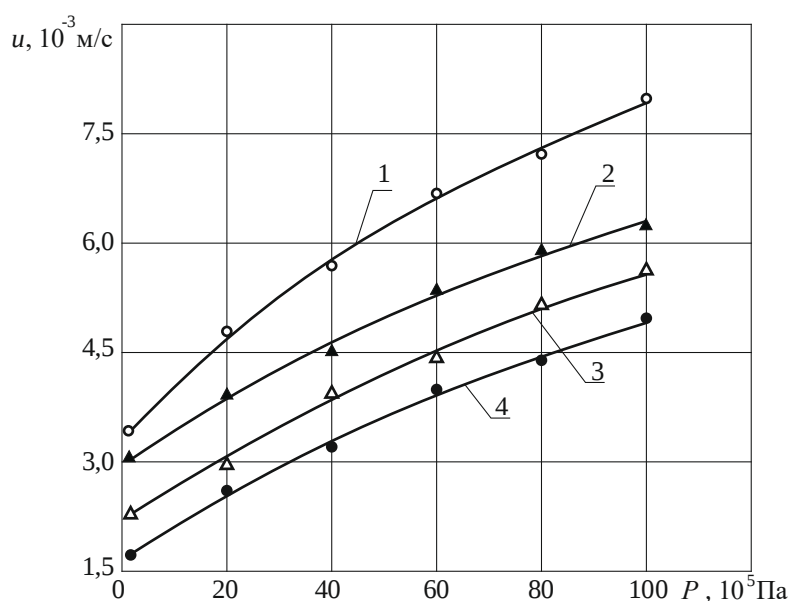


Рисунок 4.31 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат барію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 300$ К ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 45$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 190$ мкм; 4 – $d_m = 280$ мкм (решта позначень аналогічні рис. 4.25)

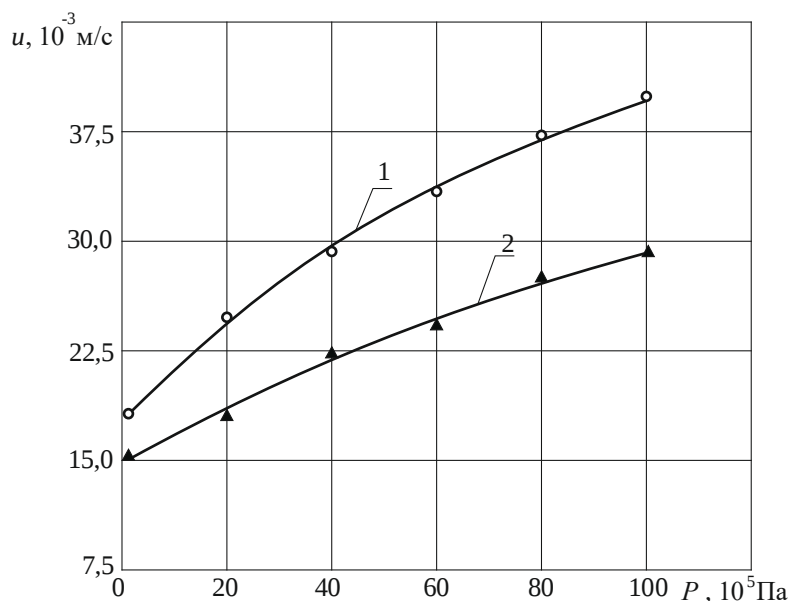


Рисунок 4.32 – Вплив дисперсності порошку металевго пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат барію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 300 \text{ K}$ ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106 \text{ мкм}$): 1 – $d_m = 45 \text{ мкм}$; 2 – $d_m = 280 \text{ мкм}$ (решта позначень аналогічні рис. 4.25)

Суміш $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. На рис. 4.33, 4.34 для розглядуваних сумішей представлено тільки результати досліджень, які кількісно відрізняються від тих же досліджень для розглянутих вище сумішей. З цих результатів випливає, що при збільшенні P від 10^5 Па до 10^7 Па швидкість горіння зростає у 1,7...2,2 рази. Зменшення дисперсності порошку металевго пального призводить до невеликого збільшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$: зменшення значень d_m від 280 мкм до 45 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,03...1,2 рази та посилення залежності $u(P)$ у 1,09...1,18 рази. Збільшення температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння не більше, ніж у 1,6...1,9 рази та підсилення залежності $u(P)$ у 1,2...1,3 рази.

На рис. 4.35 – 4.37 представлено залежності $u(\alpha, T_0, P)$ для дрібнодисперсних ($d_m = 45 \text{ мкм}$) сумішей $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, що

дозволяють визначати допустимі діапазони зміни технологічних чинників та параметрів зовнішніх дій, в межах яких спотерігається стійкий пожежонебезпечний розвиток процесу їх горіння.

4.5 Експериментально-статистичні моделі для формування бази даних по пожежонебезпечним властивостям піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей на початковій стадії зовнішніх термодій

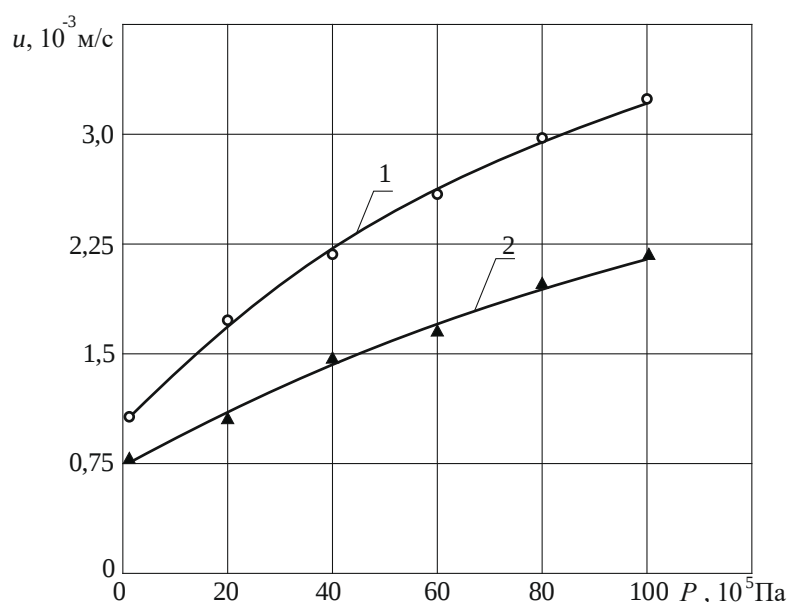


Рисунок 4.33 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат стронцію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 300 \text{ К}$ (решта позначень аналогічні рис. 4.31)

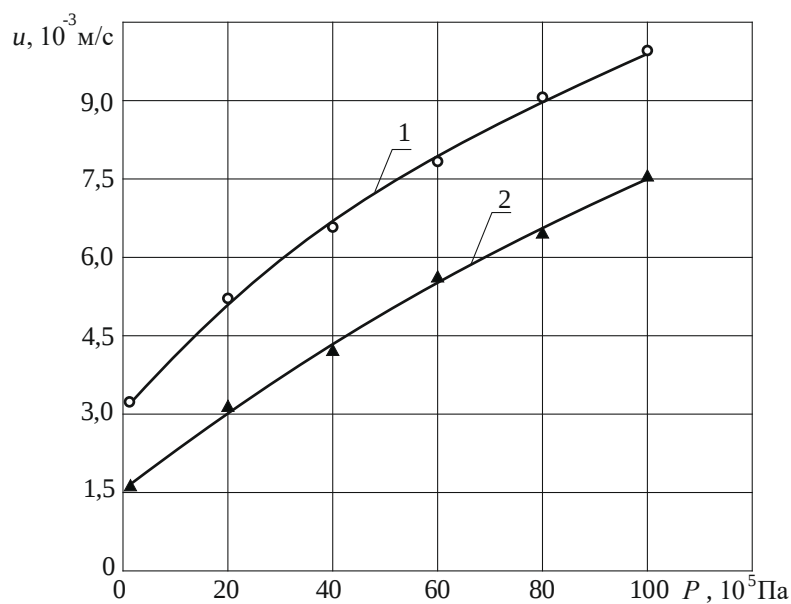


Рисунок 4.34 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей титан + нітрат стронцію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 800 \text{ K}$ (решта позначень аналогічні рис. 4.31)

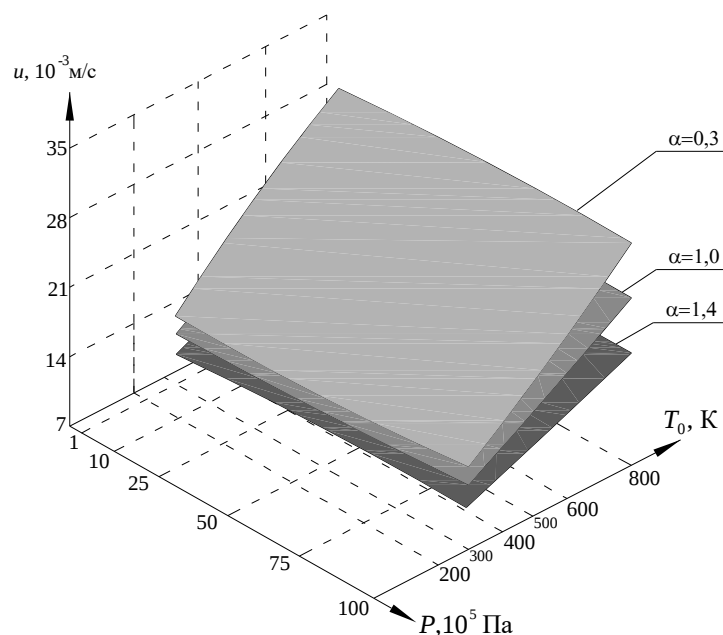


Рисунок 4.35 – Зображення залежностей швидкості горіння суміші титан + нітрат натрію від температури нагріву та зовнішнього тиску для різних значень коефіцієнту надлишку окиснювача ($d_m = 45 \text{ мкм}$)

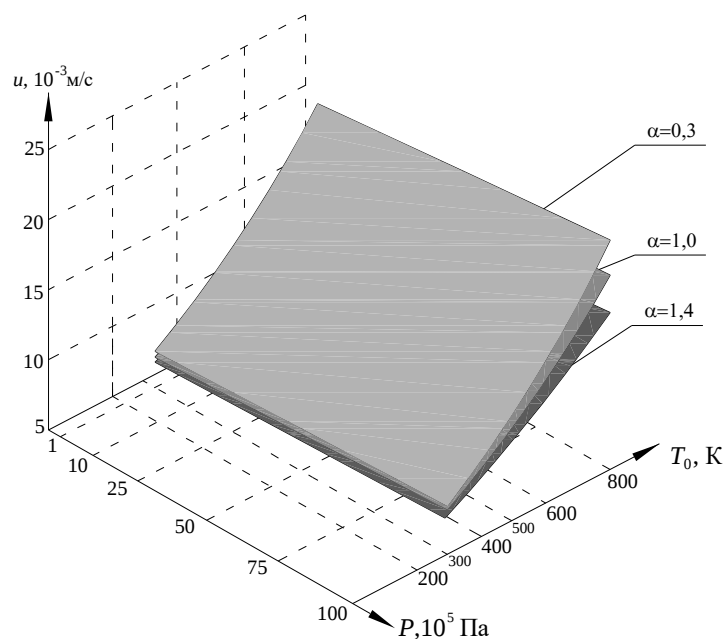


Рисунок 4.36 - Зображення залежностей швидкості горіння суміші титан + нітрат барію від температури нагріву та зовнішнього тиску для різних значень коефіцієнту надлишку окиснювача ($d_m = 45$ мкм)

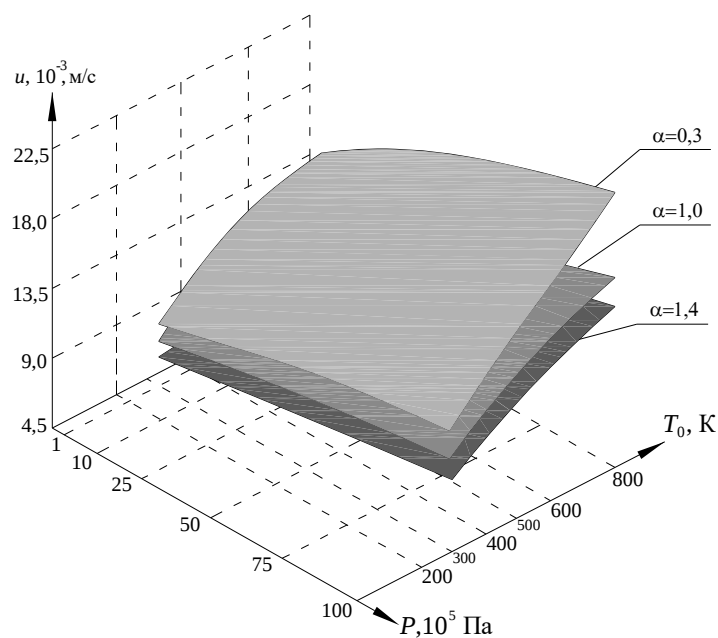


Рисунок 4.37 – Зображення залежностей швидкості горіння суміші титан + нітрат стронцію від температури нагріву та зовнішнього тиску для різних значень коефіцієнту надлишку окиснювача ($d_m = 45$ мкм)

Для практичного використання отриманих вище результатів по горінню розглядуваних сумішей необхідно створити базу даних на їх основі, зручну для оцінок пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів в умовах зовнішніх термодій, основними параметрами яких є підвищені температури нагріву та зовнішні тиски. При цьому вибухонебезпечні режими горіння сумішей характеризуються передчасним займанням та зменшенням часу згоряння частинок металевго пального у продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача з подальшою їх фрагментацією. Швидкість горіння сумішей різко зростає із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску, що призводить до вибухового нагрівання їх зарядів та викиду у різні боки цих продуктів з залишками корпусів та окремих частинок основних зарядів виробів, що продовжують горіти. Для отримання такої бази даних необхідно систематизувати дані по горінню розглядуваних сумішей (і, в першу чергу, по температурі займання та часу загоряння частинок металевго пального, швидкості горіння сумішей) у вигляді нескладних експериментально-статистичних моделей, зручних для практичних оцінок.

Для розв'язання цієї задачі були використані відомі методи експериментально-статистичного моделювання [24, 48, 73] та стандартне програмне забезпечення (див. додаток А), які дозволяють в діалоговому режимі на комп'ютері за отриманими моделями розраховувати рівні температури займання та часу згоряння частинок металевих пальних, швидкості горіння розглядуваних сумішей, що характеризують їх здатність до прискорення процесу горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків [39, 41, 43, 68, 121, 122].

Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по температурі займання частинок титану у продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача ($O_2 + N_2$). Моделі для розглядуваних металевих пальних (порошки титану) мають наступний вигляд (відносна похибка 5...7 %):

$$T_3(d_m, C_{O_2}, P) = A_0 + A_1 \cdot C_{O_2}^2 + A_3 \cdot d_m + A_4 \cdot d_m^2 + A_5 \cdot P + A_6 \cdot P^2 + A_7 \cdot C_{O_2} \cdot d_m, \quad (4.1)$$

де $A_i (i = \overline{0,7})$ – емпіричні коефіцієнти (табл. 4.12); діапазони зміни змінних у формулі (4.1): $C_{O_2} = 0,2 \dots 1,0$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па; $d_m = 45 \dots 280$ мкм.

Таблиця 4.12 – Значення коефіцієнтів в формулі (4.1)

Коефіцієнт Суміш	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
Ti + N	1154	-156,3	-37,2	-0,11	$-1,5 \cdot 10^{-6}$	$-1,19 \cdot 10^{-4}$	$-0,91 \cdot 10^{-11}$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$

Примітка. “N” – означає один з нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$).

Отримані експериментально-статистичні моделі (4.1) дозволяють за допомогою спеціального програмного забезпечення (див. додаток А) в діалоговому режимі формувати керовану базу даних по температурам займання частинок титану в газоподібних продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача в умовах зовнішнього нагріву. Вказана база даних може бути покладена в основу більш загальної керованої бази теоретико-експериментальних даних по прогнозуванню пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів з зарядами нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термодій.

Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по часу згоряння частинок титану у продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача ($\text{O}_2 + \text{N}_2$). Моделі для розглядуваних металевих палих (порошки титану) мають наступний вигляд (відносна похибка 6...8 %):

$$\tau_i(d_m, C_{O_2}, P, V) = (B_0 + B_1 \cdot P \cdot V^{B_2}) \cdot C_{O_2} + (B_3 - B_4 \cdot \frac{P}{V}) \cdot C_{O_2}^2 + B_5 + B_6 \cdot V^{B_7} + \\ + B_8 \cdot \frac{d_m}{P} + P^{B_9} \cdot (B_9 + B_{10} \cdot V^{B_{11}}) \cdot (V + C_{O_2} + B_{12})^{-1}, \quad (4.2)$$

де B_j ($j=\overline{0,12}$) – емпіричні коефіцієнти (табл. 4.13); діапазони зміни змінних у формулі (4.2): $C_{O_2} = 0,2 \dots 1,0$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па; $d_m = 45 \dots 280$ мкм.

Таблиця 4.13 – Значення коефіцієнтів в формулі (4.2)

Коефіцієнт Суміш	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9	B_{10}	B_{11}	B_{12}
Ti + N	1,31	0,02	0,03	$2,61 \cdot 10^{-2}$	-2,81	1,12	0,3	0,6	10^{-4}	0,19	0,3	1,5	0,3

Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по швидкості та вибухонебезпечним режимам горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Нижче наводяться отримані експериментально-статистичні моделі (відносна похибка 3...5 %):

$$u(T_0, P) = C_0 + C_1 P + C_2 T_0 + C_3 P^2 + C_4 T_0^2 + C_5 P^3 + C_6 P T_0^2 + \\ + C_8 P^2 T_0 + C_9 P^2 T_0^2 + C_{10} P^3 T_0 + C_{11} P^3 T_0^2, \quad (4.3)$$

де C_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 11$) – емпіричні коефіцієнти, які отримані для трьох найбільш характерних значень α для розглядуваних сумішей: $\alpha_{ВПГ}$ характеризує нестійкий, вибухонебезпечний режим горіння сумішей; $\alpha = 1,0$ – стійке стабільне їх горіння; $\alpha_{НПГ}$ характеризує нестійке, затухаюче горіння сумішей (для $(d_m)_{min} = 45$ мкм) (табл. 4.14 – 4.16).

Розрахунки за формулою (4.3) дозволяють комплексно оцінювати критичні діапазони зміни технологічних параметрів ($\alpha^{(1)} \leq \alpha \leq \alpha^{(2)}$, де α^i ($i = 1, 2$) – граничні значення критичних діапазонів зміни параметрів α та d_m відповідно), які не призводять до різкого збільшення швидкості горіння сумішей із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску, що спостерігається при вимушеному спрацьовуванні виробів в умовах зовнішніх теплових впливів.

Таблиця 4.14 – Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.3) при $\alpha = \alpha_{ВПГ}$

Коефіцієнт Суміш	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Ti + NaNO ₃	-7,45	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$3,11 \cdot 10^{-12}$	$-5,21 \cdot 10^{-5}$	$-4,15 \cdot 10^{-19}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	-8,41	$0,91 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-12}$	$-6,83 \cdot 10^{-5}$	$-7,11 \cdot 10^{-19}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	-9,13	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$-7,45 \cdot 10^{-5}$	$-3,75 \cdot 10^{-19}$
Коефіцієнт Суміш	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Ti + NaNO ₃	$7,54 \cdot 10^{-8}$	$-9,79 \cdot 10^{-11}$	$-3,41 \cdot 10^{-14}$	$1,17 \cdot 10^{-17}$	$1,12 \cdot 10^{-21}$	$-2,75 \cdot 10^{-24}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	$6,71 \cdot 10^{-8}$	$-10,12 \cdot 10^{-11}$	$-5,31 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-17}$	$0,81 \cdot 10^{-21}$	$-3,12 \cdot 10^{-24}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	$4,83 \cdot 10^{-8}$	$-12,13 \cdot 10^{-11}$	$-6,83 \cdot 10^{-14}$	$0,78 \cdot 10^{-17}$	$0,53 \cdot 10^{-21}$	$-5,13 \cdot 10^{-24}$

Таблиця 4.15 – Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.3) при $\alpha = 1,0$

Коефіцієнт Суміш	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Ti + NaNO ₃	-0,27	$6,81 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$	$-3,51 \cdot 10^{-12}$	$-6,21 \cdot 10^{-5}$	$0,87 \cdot 10^{-19}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	-0,39	$4,73 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$-4,33 \cdot 10^{-12}$	$-7,12 \cdot 10^{-5}$	$0,71 \cdot 10^{-19}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	-0,67	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$-5,68 \cdot 10^{-12}$	$-8,45 \cdot 10^{-5}$	$0,59 \cdot 10^{-19}$
Коефіцієнт Суміш	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Ti + NaNO ₃	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$-3,77 \cdot 10^{-11}$	$-4,12 \cdot 10^{-15}$	$3,71 \cdot 10^{-18}$	$0,93 \cdot 10^{-22}$	$-3,71 \cdot 10^{-25}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$-4,15 \cdot 10^{-11}$	$-5,31 \cdot 10^{-15}$	$2,11 \cdot 10^{-18}$	$0,72 \cdot 10^{-22}$	$-4,25 \cdot 10^{-25}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	$0,87 \cdot 10^{-8}$	$-5,73 \cdot 10^{-11}$	$-6,84 \cdot 10^{-15}$	$1,43 \cdot 10^{-18}$	$0,51 \cdot 10^{-22}$	$-5,43 \cdot 10^{-25}$

На завершення слід відмітити, що отримані результати експериментальних досліджень та розроблені експериментально-статистичні моделі можуть бути використані для формування в режимі діалогу та реального часу на комп'ютері бази даних по допустимим діапазонам зміни технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій, в межах яких

спостерігається невибухонебезпечний розвиток процесу горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей при ініціюванні виробів на їх основі. Це дозволяє на стадії виготовлення піротехнічних виробів, а також при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні підвищувати пожежну безпеку виробів з врахуванням впливу екстремальних зовнішніх умов.

Таблиця 4.16 – Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.3) при $\alpha = \alpha_{НПГ}$

Коефіцієнт Суміш	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Ti + NaNO ₃	4,73	$-7,35 \cdot 10^{-6}$	$0,91 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	$-0,95 \cdot 10^{-19}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	3,11	$-8,41 \cdot 10^{-6}$	$0,73 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-12}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$-1,23 \cdot 10^{-19}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	1,93	$-9,63 \cdot 10^{-6}$	$0,58 \cdot 10^{-2}$	$0,73 \cdot 10^{-12}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$-2,37 \cdot 10^{-19}$
Коефіцієнт Суміш	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Ti + NaNO ₃	$4,31 \cdot 10^{-8}$	$-5,73 \cdot 10^{-11}$	$-2,83 \cdot 10^{-14}$	$0,87 \cdot 10^{-17}$	$6,81 \cdot 10^{-22}$	$-7,91 \cdot 10^{-25}$
Ti + Ba(NO ₃) ₂	$3,15 \cdot 10^{-8}$	$-6,21 \cdot 10^{-11}$	$-3,44 \cdot 10^{-14}$	$0,61 \cdot 10^{-17}$	$5,11 \cdot 10^{-22}$	$-8,54 \cdot 10^{-25}$
Ti + Sr(NO ₃) ₂	$2,13 \cdot 10^{-8}$	$-7,95 \cdot 10^{-11}$	$-4,73 \cdot 10^{-14}$	$0,47 \cdot 10^{-17}$	$4,23 \cdot 10^{-22}$	$-9,93 \cdot 10^{-25}$

4.6 Висновки до розділу 4

1. Встановлено нові закономірності впливу технологічних параметрів зразків сумішей та зовнішніх чинників на їх міцність:

- міцність зразків на розтяг нижче у напрямку пресування, а їх міцність на стиснення в цьому напрямку вище;
- межа міцності зразків на стиснення σ_n^{cm} (Па) зростає з підвищенням тиску P (Па), а залежність $\sigma_n^{cm} = f(P)$ змінюється від експоненціального характеру до лінійного;
- коефіцієнт ущільнення сумішей та їх міцність є незалежними характеристиками: менш густа пресована суміш може бути більш міцною, та навпаки;
- при збільшенні вмісту порошку металу у суміші міцність її зразків монотонно зростає, прямуючи до одного й того ж граничного значення;

- з підвищенням температури нагріву суміші до 800 К незалежно від співвідношення компонентів, їх дисперсності та коефіцієнта ущільнення міцність її зразків зменшується; при цьому зі зменшенням вмісту окиснювача ступінь впливу температури нагріву послаблюється;
- ступінь збільшення міцності зразків сумішей зі зміною дисперсності порошку титана практично не залежить від природи окиснювача: для сумішей $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ та $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при збільшенні дисперсності порошку титана від 45 мкм до 250 мкм міцність їх зразків зменшується у 1,4...1,6 рази;
- підвищення міцності зразків вказаних сумішей при зменшенні дисперсності окиснювача від 250 мкм до 45 мкм також практично однаково: для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ – у 1,3 рази, а для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,4 рази;
- при підвищенні тиску пресування, зниженні висоти пресовки, збільшенні часу витримки, застосуванні двостороннього пресування міцність зразків сумішей збільшується;
- при перепресуванні сумішей (підвищення тиску пресування до значень $10^9 \dots 2 \cdot 10^9$ Па) ані істотного зміцнення, ані розупорядкування суміші не відбувається у порівнянні з сумішшю, отриманою при тиску, при якому досягається максимальна густина.

2. Вперше показано, що для робочих діапазонів зміни технологічних чинників ($\alpha = 0,3 \dots 1,4$; $K_y = 0,9 \dots 0,95$; $d_m = 45 \dots 280$ мкм; $d_N < 140$ мкм) та параметрів навколишнього середовища ($C_{O_2} = 0,2 \dots 0,8$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па) при застосуванні піротехнічних нітратно-титанових сумішей процеси займання та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання окиснювача, а також розвиток процесу горіння сумішей протікають стабільно та не носять вибухонебезпечного характеру.

3. Вперше встановлено наступні закономірності комплексного впливу на температуру займання T_z частинок у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) наступних параметрів: збільшення розміру частинок від $d_m = 45$ мкм до

280 мкм призводить до зменшення T_z у 1,1...1,2 рази; збільшення відносного вмісту кисню від $C_{O_2} = 0,2$ до $C_{O_2} = 0,8$ призводить до зменшення T_z у 1,25...1,3 разу; підвищення зовнішнього тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання T_z у 1,3...1,35 рази.

4. Проведені експериментальні дослідження вперше дозволили встановити наступні закономірності впливу середнього розміру частинок металевого пального d_m , відносної масової концентрації кисню C_{O_2} , швидкості газового потоку продуктів термічного розкладання окиснювача V та зовнішнього тиску P на час горіння τ_z частинок металу у газовому потоці ($O_2 + N_2$): збільшення d_m від $d_m = 45$ мкм до $d_m = 280$ мкм призводить до зростання τ_z у 4...6 разів; збільшення C_{O_2} , V та P – до зменшення τ_z у 1,8...3,2 (для C_{O_2}), у 1,6...3,8 рази (для V) та у 1,6...3,3 рази.

5. Експериментально встановлено нові закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші α та зовнішнього тиску P на відносний масовий вміст високотемпературного конденсату g_k у продуктах згорання суміші: збільшення α від $\alpha = 0,3$ до $\alpha = 1,4$ та P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до збільшення g_k у 2...3 рази; при цьому залежності $g_k(\alpha, P)$ мають екстремальний характер – максимальне значення g_{kmax} знаходиться при $\alpha = 0,95...1,05$ та $P = 10^5...10^7$ Па; повний склад конденсованих продуктів згорання містить TiO_2 , Ti та TiN та повністю визначається співвідношенням компонентів у суміші незалежно від зміни зовнішнього тиску $P = 10^5...10^7$ Па.

6. Вперше встановлено наступні закономірності впливу температури нагріву $T_0 = 293...800$ К на швидкість розвитку процесу горіння сумішей для розглянутих робочих діапазонів зміни технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,3...1,4$; коефіцієнта ущільнення суміші $K_y = 0,9...0,95$; середнього розміру частинок металевого пального

$d_m = 45 \dots 280$ мкм та нітратовмісного окиснювача $d_N < 140$ мкм) та зовнішнього тиску ($P = 10^5 \dots 10^7$ Па): збільшення T_0 від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К призводить до зростання швидкості горіння у $1,5 \dots 3,6$ рази; при цьому із зростанням T_0 залежність $u(T_0)$ підсилюється у $1,3 \dots 2,1$ рази; збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача від $\alpha = 0,35$ до $\alpha = 1,4$ призводить до зменшення швидкості горіння у $1,6 \dots 3,9$ рази та послаблення залежності $u(T_0)$ у $2,0 \dots 2,3$ рази; зменшення дисперсності порошку металевого пального від $d_m = 280$ мкм до $d_m = 45$ мкм призводить до зростання швидкості горіння у $1,3 \dots 2,8$ рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у $1,1 \dots 1,9$ рази; збільшення дисперсності порошку окиснювача від $d_N = 50$ мкм до $d_N = 140$ мкм призводить до зменшення швидкості горіння у $1,2 \dots 3,6$ рази та послаблення залежності $u(T_0)$ у $1,8 \dots 2,1$ рази тільки для діапазонів зміни $\alpha = 0,35 \dots 0,40$, а при $\alpha > 0,35 \dots 0,40$ – величина швидкості горіння та характер залежності $u(T_0)$ практично не змінюється; зміна зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па для усіх досліджуваних діапазонів зміни α , d_m та d_N призводить до збільшення швидкості горіння у $1,8 \dots 3,0$ рази та підсилення залежності $u(T_0)$ у $1,2 \dots 2,1$ рази.

7. Вперше встановлено наступні закономірності впливу зовнішнього тиску $P = 10^5 \dots 10^7$ Па на швидкість розвитку процесу горіння сумішей: збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання швидкості горіння у $1,3 \dots 3,5$ рази, при цьому із зростанням P , залежність $u(P)$ підсилюється у $1,2 \dots 1,5$ рази; при збільшенні коефіцієнта надлишку окиснювача від $\alpha = 0,3$ до $\alpha = 1,4$ величина швидкості горіння зменшується у $1,3 \dots 5,3$ рази; збільшення дисперсності порошку металевого пального від $d_m = 45$ мкм до $d_m = 280$ мкм призводить до зменшення швидкості горіння у $1,1 \dots 2,1$ рази та послаблення залежності $u(P)$ у $1,09 \dots 1,7$ рази; зменшення величини d_N від $d_N = 140$ мкм до $d_N = 45$ мкм призводить до зростання швидкості горіння у $2,7 \dots 3,4$ рази та підсилення залежності $u(P)$ у $1,9 \dots 2,1$

рази тільки для значень $\alpha = 0,35 \dots 0,40$, а при $\alpha > 0,40 \dots 0,45$ величина швидкості горіння та характер залежності $u(P)$ стають практично незалежними від величини d_N ; зміна температури нагріву від $T_0 = 293$ К до $T_0 = 800$ К призводить до зростання швидкості горіння у $1,5 \dots 2,7$ рази та підсилення залежності $u(P)$ у $1,1 \dots 1,8$ рази.

8. Розроблено нові експериментально-статистичні моделі, які дозволяють в режимі діалогу та реального часу проводити розрахунки на комп'ютері (відносна похибка $3 \dots 5$ %) рівнів температури займання та часу згоряння частинок металевого пального у продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача, а також швидкості горіння сумішей, що характеризують їх здатність до прискорення процесу горіння в умовах зовнішніх термодій (підвищені температури нагріву та тиски навколишнього середовища), формуючи базу даних по вибухонебезпечним режимам горіння сумішей у вказаних умовах.

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

В даному розділі на базі розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей (див. розділ 3.4), а також стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм сформульовано новий науково-обґрунтований метод та алгоритм його практичного використання для визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій та керованих на стадії виготовлення технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей, перевищення яких призводить до їх передчасного спрацьовування в умовах зовнішніх термічних дій та пожежонебезпечного руйнування виробів [42, 62, 65, 67, 122]. Далі розглянуто питання практичного використання вказаного методу на профільних підприємствах України та за кордоном у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, які доповнюють існуючі нормативні документи 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 ВНЗ України при організації навчального процесу по профільним техніко-технологічним спеціальностям.

5.1. Розробка науково-обґрунтованого методу визначення небезпечних чинників, що призводять до вибухонебезпечного розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах пожеж

В основу методу покладено розроблені вище (див. розділ 4) математичні та експериментально-статистичні моделі, стандартне програмне забезпечення у вигляді трьох пакетів прикладних програм ППП1 – ППП3 [19, 22, 61] по

сучасним чисельним методам, які дозволяють в режимах діалогу та реального часу формувати базу даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термодій (величинам теплових потоків та часів їх дії) на піротехнічні вироби на основі нітратно-титанових сумішей, а також технологічних параметрів їх зарядів (співвідношенню компонентів та їх дисперсності, коефіцієнтам ущільнення сумішей компонентів, що складають основу сумішей, та заданим геометричним розмірам виробів), перевищення яких призводить до поверхневого руйнування зарядів сумішей (утворення тріщин, відколів та ін. дефектів), що призводить до передчасного їх спрацьовування та розвитку вибухового горіння з подальшим пожежонебезпечним руйнуванням піротехнічних виробів.

Комплекс моделей. На рис. 5.1 представлено комплекс розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей, розрахунки по яким дозволяють сформулювати важливу для практики базу даних, на основі якої й було розроблено вказаний вище метод.

Спеціалізований програмний комплекс. Для підвищення ефективності розрахунків по вказаних вище моделям використовувався спеціалізований програмний комплекс СПК (рис. 5.2), що містить три стандартних пакети прикладних програм ППП1 – ППП3. У комплекс входять 72 індивідуальні програмні модулі з сучасних чисельних методів розв'язання обчислювальних задач, а також методів чисельного розв'язання теплових, дифузійних, термоміцнісних задач.

У ППП включено основні з сучасних чисельних методів розв'язання одиничних та систем звичайних диференціальних рівнянь 1-го та 2-го порядку, диференціальних рівнянь в часткових похідних 2-го порядку, крайових задач для звичайних та диференціальних рівнянь в часткових похідних 2-го порядку, інтегральних рівнянь Вольтера 2-го роду, а також методів чисельного інтегрування функцій, регресійного аналізу, інтерполяції, методів чисельної оптимізації [22, 73].

Для функціонування ППП необхідний комп'ютер з об'ємом ОЗУ не менше 128 кбайт. Для роботи ППП необхідна присутність на активному дисководі файлів ППП.TXT та ППП.AT, в яких знаходяться відповідно тексти формул та вихідні параметри формул (сталі та змінні), та виконуючого файлу ППП.EXE. Запуск пакету здійснюється набором імені ППП.EXE у відповідь на запрошення. Після запуску ППП у нижній строчці на екрані висвітлюється допоміжне меню, яке дозволяє користувачу обирати відповідні варіанти для подальшого функціонування ППП. Вихід з ППП здійснюється натисканням клавіші F10 (або ESC). Усі файли виконані у вигляді вихідних текстів програм, які написані на достатньо зручній для чисельних розрахунків алгоритмічних мовах [22].



Рисунок 5.1 - Комплекс розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей для формування в режимі діалогу на ПК розглядуваної бази даних



Рисунок 5.2 - Склад спеціалізованого програмного комплексу (СПК)

Ефективність вказаного СПК було встановлено в результаті проведення широких чисельних експериментів, у діалоговому режимі було вирішено більше 300 інженерно-фізичних задач по розглядуваній тематиці. При цьому час розрахунків за тестовими прикладами знаходився у межах від декількох секунд до декількох хвилин.

ППП1 – пакет прикладних програм з методів регресії та інтерполяції, виконаний у вигляді завантажувального програмного модуля. Використовуються наступні види регресії та інтерполяції: лінійна регресія; параболічна регресія; поліноміальна регресія; гіперболічна регресія; степенева регресія; показникова регресія; експоненціальна регресія; логарифмічна регресія; квадратична регресія; універсальний метод регресії для 16 типів рівнянь; інтерполяція по Лагранжу; інтерполяція поліномом Ньютона (рис. 5.3).

ППП2 – пакет прикладних програм по методам чисельного інтегрування функцій. Файл виконаний у вигляді завантажувального програмного модуля. Використовуються наступні методи обчислення визначених інтегралів: метод Сімсона (по числу інтервалів інтегрування); метод Боде; метод Уеддля; метод Ньютона-Котеса; метод Чебишева; метод Гауса (по числу інтервалів інтегрування); метод Гауса (з заданою точністю); метод Гауса (за формулою Лежандра). Використовуються наступні методи обчислення визначених інтегралів спеціального вигляду: метод Сімпсона (з заданою точністю і особливостями підінтегральної функції); метод Гауса (при одній з меж інтеграції, яка прагне до нескінченності). Використовуються наступні методи

обчислення подвійних інтегралів: по формулі Сімсона; по простій формулі Гауса; по складній формулі Гауса (рис. 5.4).

ПППЗ — пакет прикладних програм по методах чисельного розв’язування диференціальних рівнянь. Файл виконано у вигляді завантажувального програмного модуля. Використовуються наступні методи для розв’язування диференціальних рівнянь 1-го порядку: метод Рунге-Кутта; метод Ейлера-Коші з ітераціями. Використовуються наступні методи для розв’язування диференціальних рівнянь 2-го порядку: метод Рунге-Кутта; метод Мілна; метод прогону (з крайовими умовами); різницевий метод (з крайовими умовами). Використовуються наступні методи для розв’язування систем диференціальних рівнянь 1-го порядку: метод трапецій, метод Рунге-Кутта (рис. 5.5).

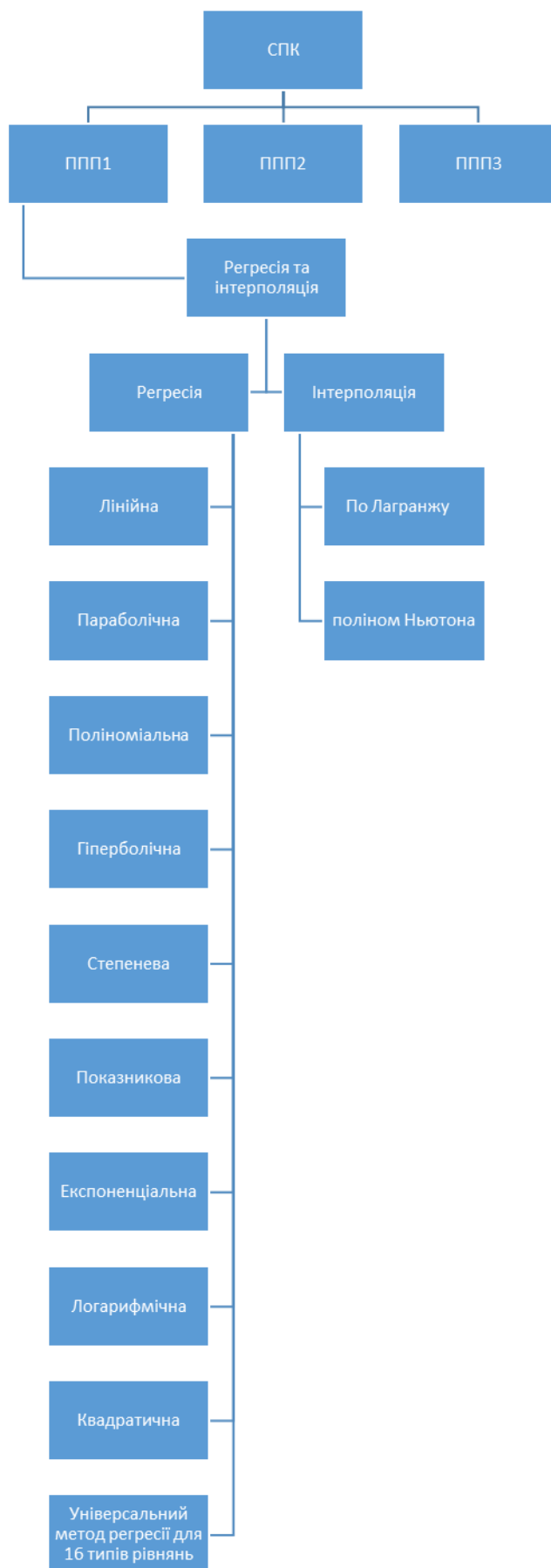


Рисунок 5.3 - Блок-схема пакету прикладних програм ППП1

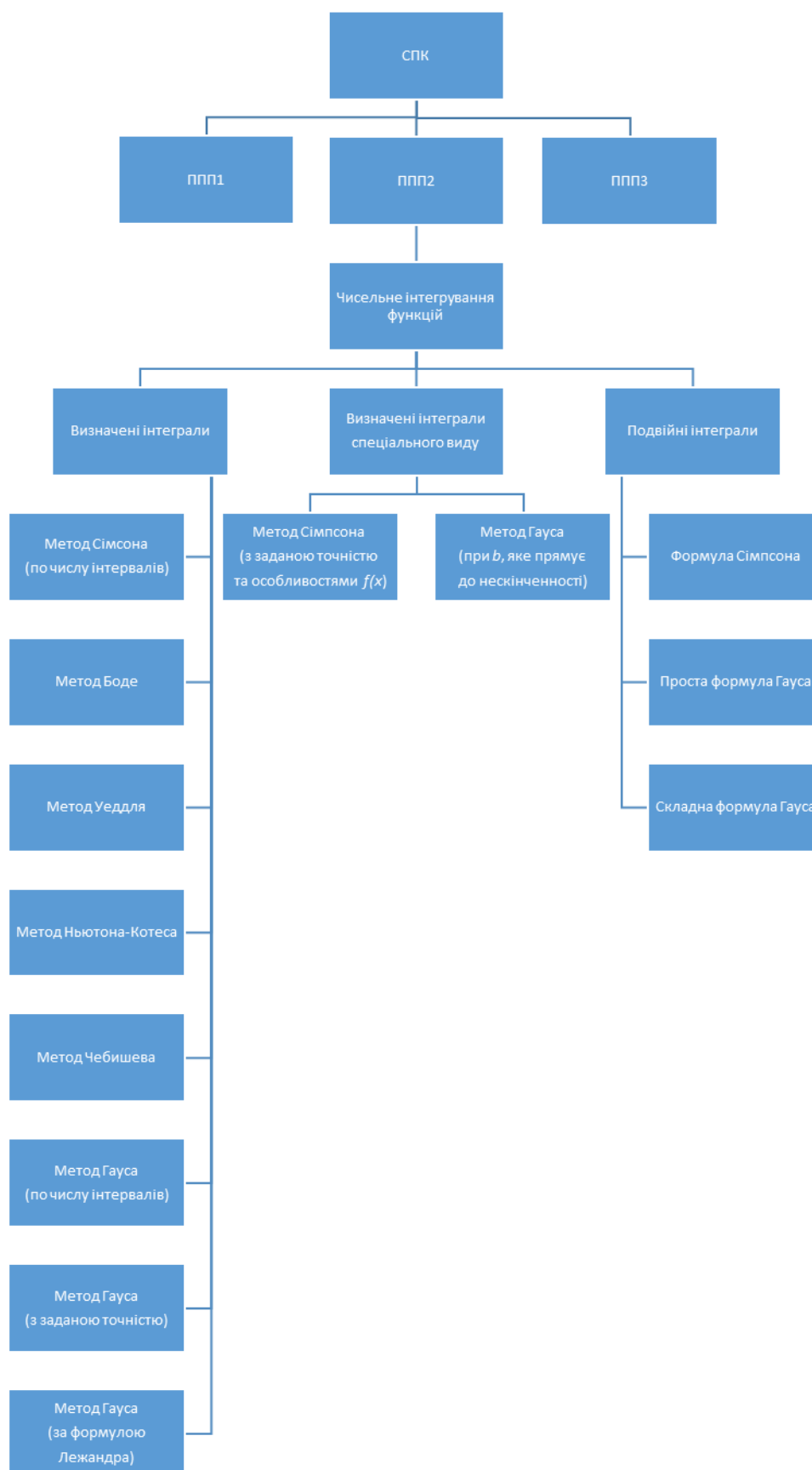


Рисунок 5.4 - Блок-схема пакету прикладних програм загального призначення ППП2

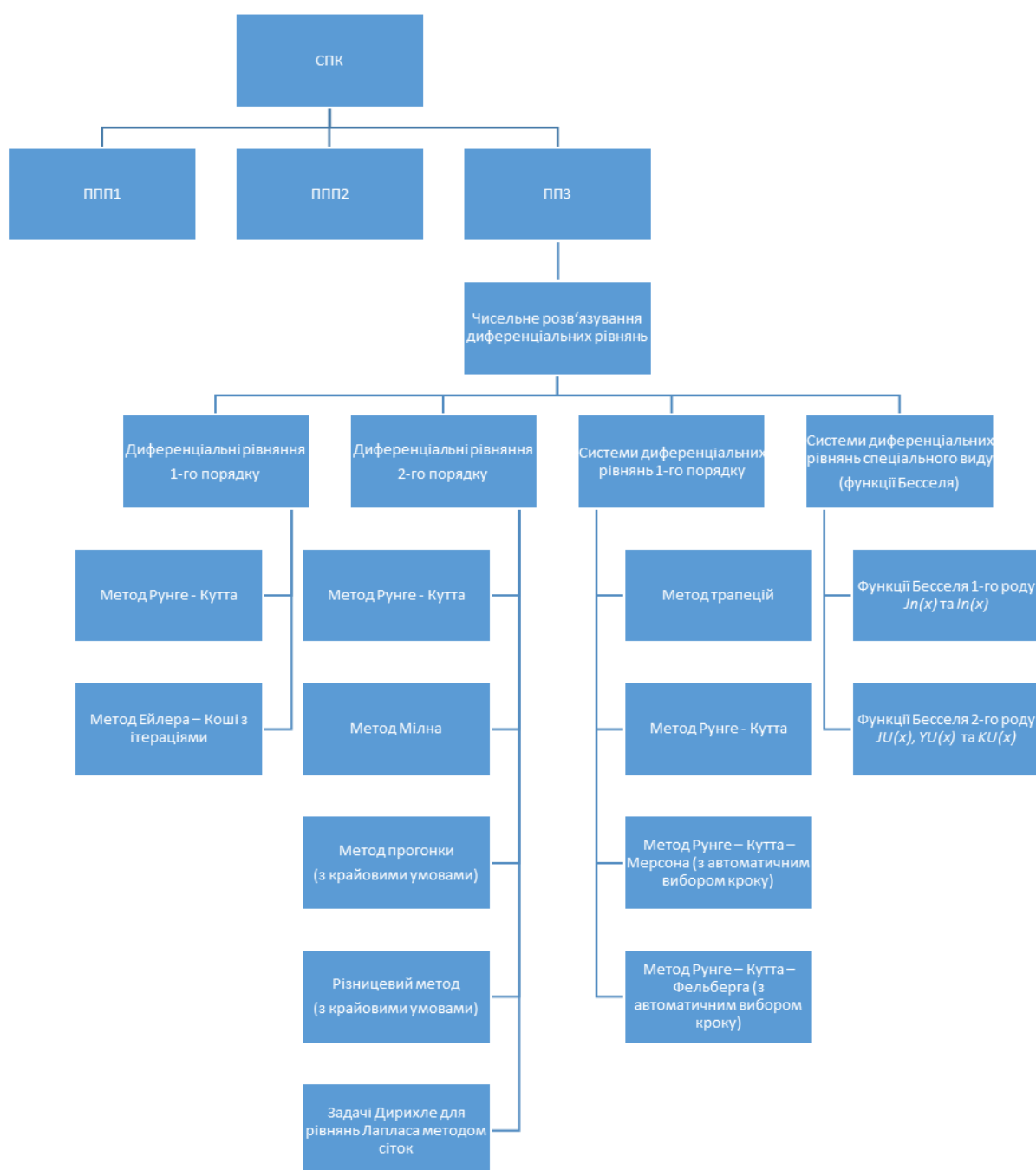
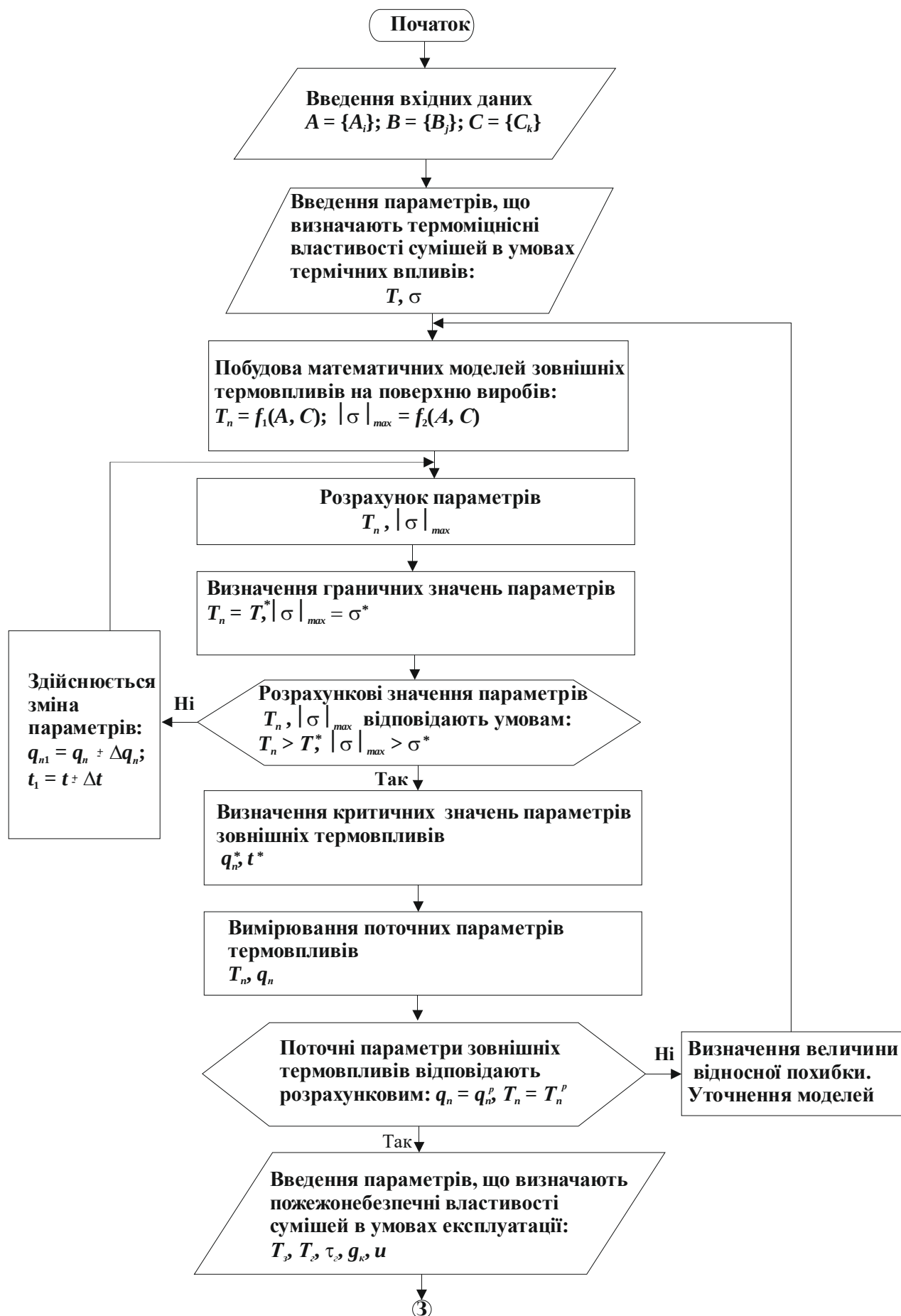


Рисунок 5.5 - Блок-схема пакету прикладних програм загального призначення ПППЗ

Алгоритм практичного використання методу. Згідно з розробленим алгоритмом (рис. 5.6) на першому етапі формується вихідна база даних, яку створюють параметри зовнішніх термовпливів (густина теплового потоку q_n ,

час його дії t , температура нагріву T_0 та тиск P , при яких починається процес горіння зарядів сумішей, яким споряджаються вироби), технологічні параметри зарядів сумішей (природа окиснювача та його коефіцієнт надлишку α у суміші, середній розмір частинок порошку металевого пального d_m та порошку окиснювача d_N), механічні та теплофізичні характеристики зарядів сумішей (геометрична форма та розміри, густина, теплоємність та коефіцієнт теплопровідності, термоміцнісні характеристики), отриманий комплекс математичних та експериментально-статистичних моделей, а також пакети прикладних програм ППП1 – ППП3, що входять у СПК, для проведення розрахунків в режимах діалогу та реального часу на ПК. На другому етапі вводяться значення T_n (температура поверхні заряду суміші), $|\sigma|_{max}$ для зарядів сумішей, T^* (температура інтенсивного розкладання окиснювача), σ^* (межа термоміцності), при перевищенні яких ($T_n > T^*$, $|\sigma|_{max} > \sigma^*$ – відповідає критичним зовнішнім термічним впливам ($q_n > q_n^*$, $t > t^*$)) відбувається поверхневе руйнування зарядів (поява тріщин, відколів та ін. дефектів), що призводить до прискорення їх саморозігрівання, передчасного займання, розвитку вибухового горіння і, з рештою, руйнування піротехнічних виробів. Далі вибирається модель зовнішніх термовпливів на заряд суміші, за допомогою ППП проводяться розрахунки значень параметра σ , потім вони порівнюються з їх граничними значеннями і знаходяться критичні значення q_n^* та t^* , при яких вироби піддаються руйнуванню. Окрім цього, проводяться вимірювання у окремих точках заряду температури поверхні T_n та теплового потоку q_n , які зіставляються з результатами розрахунків та визначаються помилки розрахункових методів знаходження критичних параметрів q_n^* та t^* в умовах експлуатації виробів. При виявленні істотних розбіжностей між розрахунковими та експериментальними даними (більше 10...15 %) здійснюється корекція моделей. На третьому етапі, якщо виріб не був виведений з ладу у жорстких умовах експлуатації (перегрів корпусу, передчасне спрацювання заряду

суміші, локальне або повне руйнування), вже у штатних умовах його функціонування здійснюється введення необхідних значень параметрів (T_z – температура займання, τ_z – час згоряння частинок металевго пального, T_e – температура продуктів згоряння, g_k – відносний вміст високотемпературного конденсату в продуктах згоряння, u – швидкість горіння сумішей) та їх граничних значень (T_z^* , τ_z^* , T_e^* , g_k^* , $u_{\alpha_{ВМГ}}^*$ (швидкість горіння суміші на верхній концентраційній межі, перевищення якої призводить до нестійкого, вибухонебезпечного розвитку процесу горіння), $u_{\alpha_{НМГ}}^*$ (швидкість горіння суміші на нижній концентраційній межі, перевищення якої призводить до різкого затухання процесу горіння), які визначають можливість спалаху та згасання сумішей, рівень пожежної небезпеки для оточуючих об'єктів при їх розвинутому горінні, а також області нестійкості горіння, що призводять або до швидкого згасання, або до вибухових режимів горіння. Після цього вибирається модель (математична або експериментально-статистична) та за допомогою відповідних ППП проводиться розрахунок параметрів T_z , T_e , g_k , u при заданих значеннях керованих параметрів (α , d_m , d_N , T_0 , P), потім величини параметрів, що розраховуються, зіставляються з їх граничними значеннями, тобто перевіряється виконання умов: $T_z < T_z^*$, $T_e < T_e^*$, $g_k < g_k^*$, $u < u_{\alpha_{ВМГ}}^*$, $u > u_{\alpha_{НМГ}}^*$. При невиконанні вказаних умов проводиться коректування значень керованих параметрів та визначаються критичні діапазони їх зміни: $\alpha < \alpha_{ВМГ}$, $\alpha > \alpha_{НМГ}$, $d_m < d_m^*$ (або $d_m > d_m^*$), $d_N < d_N^*$ (або $d_N > d_N^*$), $T_0 > T_0^*$ (або $T_0 < T_0^*$), $P > P^*$ (або $P < P^*$). Далі проводяться вибіркові вимірювання температури займання та горіння, швидкості горіння, які зіставляються з їх розрахунковими значеннями, і визначаються похибки розрахункових методів знаходження критичних діапазонів зміни керованих параметрів. За наявності значних розбіжностей між результатами розрахунків та експериментальними даними (більше 10...15 %) виконується корекція моделей.



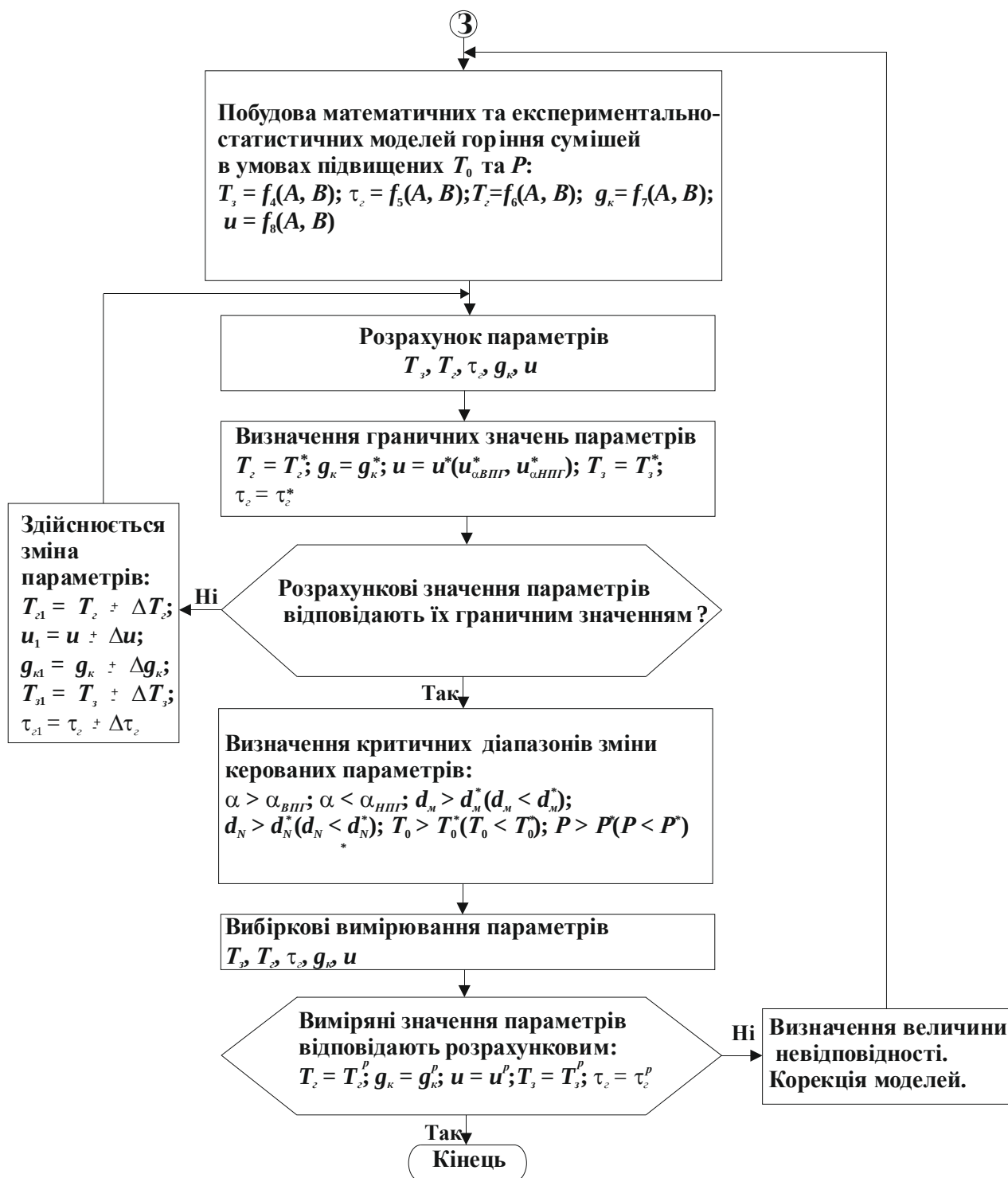


Рисунок 5.6 – Алгоритм формування обґрунтувань умов зниження пожежної небезпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів при їх експлуатації з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій: A – параметри зовнішніх термовпливів; B – керовані технологічні параметри сумішей; C – механічні та теплофізичні характеристики зарядів сумішей виробів

На завершення слід відмітити, що розроблений науково обґрунтований метод на практиці дозволяє при розробці піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей у автоматизованому режимі формувати базу даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термічних дій, перевищення яких викликає поверхневе руйнування зарядів сумішей (поява тріщин, відколів тощо) та прискорює процес їх займання аж до вибухонебезпечного розвитку горіння, а також критичним діапазонам зміни технологічних параметрів, перевищення яких може суттєво прискорити вказані вище процеси займання та горіння, що призводить до вибухонебезпечного руйнування виробів та виникнення різних чинників пожежі.

5.2 Використання методу для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термічних дій

Для запобігання займання та подальшого пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішньої термічної дії (наприклад, при виникненні пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, при їх транспортуванні тощо) необхідне запобігання утворення у горючому середовищі осередків екзотермічного окислення частинок металевого пального в продуктах розкладання нітратновмісного окиснювача, що забезпечується максимально можливим застосуванням порошків металу у зарядах сумішей 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 12.1.004-91 Пожежна безпека. Загальні вимоги. п. 2. Вимоги до способів забезпечення пожежної безпеки). Для кількісної оцінки рівня

забезпечення пожежної безпеки виробів в умовах зовнішньої термічної дії (див. ДСТУ 12.1.004-91 п. 3. Розрахунок вірогідності появи джерела запалювання (ініціювання горіння та вибуху)) використовується методика розрахунку вірогідності W появи джерела запалювання в одному піротехнічному виробі, що ініціює процес передчасного виникнення горіння заряду 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 у заряді суміші осередків екзотермічного окислення частинок металу в продуктах розкладання окиснювача, що призводять до спалахування та ініціювання зарядів сумішей та, в кінцевому підсумку, до пожежонебезпечного руйнування виробів. Тому згідно з ДСТУ 12.1.004-91 для розрахунку W використовується наступний вираз

$$W = 1 - e^{-t/\tau}, \quad (5.1)$$

де t – час зберігання (транспортування) піротехнічного виробу на протязі аналізованого періоду часу, ч; $t = 3,03 \cdot 10^4 \cdot E_0^{1,2}$ – середній час зберігання (транспортування) до появи (ініціювання) джерела запалювання, ч; E_0 – мінімальна енергія запалювання ущільненої суміші розглядуваних компонентів (утворення осередків екзотермічного окислення), 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 займання частинок металевого пального в продуктах розкладання окиснювача (T_3 , К) в умовах зовнішньої термодії (див. розділ 4):

$$E_0 = \rho_c \cdot c_c \cdot V_c \cdot (T_3 - T_0), \quad (5.2)$$

де ρ_c , c_c – густина (кг/м³) та питома теплоємність (Дж/кг·К) ущільненої суміші; V_c – об'єм реакційної зони к-фази суміші, в межах якої відбувається повне термічне розкладання окиснювача, окислення та спалахування частинок металу, м³.

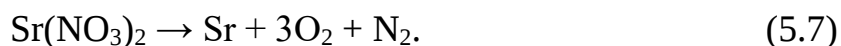
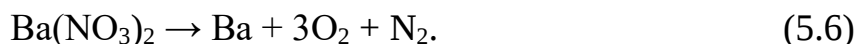
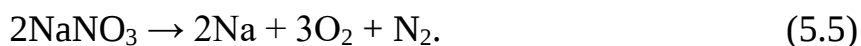
При цьому враховуючи, що заряд має діаметр d та висоту h , а товщина реакційної зони к-фази складає δ (див. розділ 3) в першому наближенні можна вважати:

$$V_c \approx 0,5 \cdot \pi \cdot d \cdot h \cdot \delta. \quad (5.3)$$

Підставляючи (5.3) у (5.2), отримуємо

$$E_0 \approx \rho_c \cdot c_c \cdot 0,5 \cdot \pi \cdot d \cdot h \cdot \delta \cdot (T_3 - T_0). \quad (5.4)$$

Для знаходження T_3 скористаємося результатами, отриманими згідно вказаного вище методу (див. рис. 4.1, 4.2 та формулу (4.1) з розділу 4). При температурах, що відповідають реакційній зоні к-фази розглядувані окиснювачі розкладаються згідно з реакціями



Враховуючи молекулярні маси хімічних елементів, що входять у (5.5) – (5.7) ($\mu_{\text{NaNO}_3} = 85$, $\mu_{\text{Na}} = 23$, $\mu_{\text{N}_2} = 28$, $\mu_{\text{O}_2} = 32$, $\mu_{\text{Ba}} = 137$, $\mu_{\text{Sr}} = 88$),

отримуємо для відносного масового вмісту O_2 в продуктах розкладання окиснювачів: $C_{O_2} \approx 0,28$ (суміш $Ti + NaNO_3$); $C_{O_2} \approx 0,49$ (суміш $Ti + Ba(NO_3)_2$); $C_{O_2} \approx 0,68$ (суміш $Ti + Sr(NO_3)_2$). Враховуючи також, що розглядається початковий період займання частинок металів, тобто зовнішній тиск враховується нормальним ($P = 10^5$ Па), отримуємо, що величина T_z найбільш сильно залежить від дисперсності порошку металевого пального та має наступний емпіричний вираз (відносна похибка 5...7 %):

$$T_z(d_m) = C_0 + C_1 \cdot d_m + C_2 \cdot d_m^2, \quad (5.8)$$

де C_i ($i = \overline{0,2}$) – емпіричні коефіцієнти, значення яких залежать від природи металу (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Значення коефіцієнтів в формулі (5.8)

Коефіцієнт Суміш	C_0	C_1	C_2
$Ti + NaNO_3$	963,15	- 0,29	$- 2,31 \cdot 10^{-4}$
$Ti + Ba(NO_3)_2$	929,71	- 0,37	$2,97 \cdot 10^{-4}$
$Ti + Sr(NO_3)_2$	912,52	- 0,29	$1,25 \cdot 10^{-4}$

Результати розрахунків за формулою (5.8) представлено на рис. 5.7. З цих результатів випливає, що для досліджених діапазонів зміни середніх розмірів частинок металевого порошку ($d_m = 45 \dots 280$ мкм) збільшення d_m призводить до зменшення T_z : для суміші $Ti + NaNO_3$ – у 1,2 рази; для суміші $Ti + Ba(NO_3)_2$ – у 1,3 рази; для суміші $Ti + Sr(NO_3)_2$ – у 1,4 рази. Це пояснюється тим, що зі збільшенням d_m значно зростає площа поверхні ($\sim d_m^2$), на якій відбуваються гетерогенні екзотермічні реакції окислення, що

призводить до більш швидкого прогріву частинок та їх займання вже при більш низьких T_3 . Крім цього, заміна нітратновмісного окиснювача на окиснювач, у продуктах термічного розкладання якого вміст кисню зменшується (наприклад, при заміні $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на NaNO_3 значення C_{O_2} зменшуються у 2,3 рази) призводить до збільшення T_3 у 1,4 рази (див. рис. 5.7). Таким чином, використання дрібнодисперсних металевих порошків та нітратновмісного окиснювача з великим вмістом кисню у його продуктах розкладання на стадії виготовлення зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей дозволить зменшити їх передчасне ініціювання в умовах зовнішньої термодії і, тим самим, підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів на їх основі.

Для кількісної оцінки зазначеного вище розрахуємо вірогідність W ініціювання заряду суміші при термічній дії, тобто й вірогідність пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів в цих умовах. Розраховуючи за формулами (5.1) – (5.4), (5.8) на прикладі трьох зарядів стехіометричних нітратно-титанових сумішей, що є основою серійних багатокомпонентних піротехнічних виробів (табл. 5.2) з врахуванням відомих даних (див. розділи 2 – 4, $T_0 = 293 \text{ K}$; $h = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $\delta \approx 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ м}$; $t = 8,76 \cdot 10^3 \text{ год.}$, отримуємо, що вірогідність W зі збільшенням d_m суттєво збільшується (рис. 5.8): для виробу 1 – у 2,8 рази; виробу 2 – у 1,9 рази; виробу 3 – у 1,5 рази. Таким чином, шляхом зміни дисперсності порошку металевого пального, що використовуються в нітратно-титанових зарядах піротехнічних спалахувачів, можна підвищити їх пожежну безпеку в умовах зовнішньої термічної дії більше, ніж у 1,5...2,8 рази.

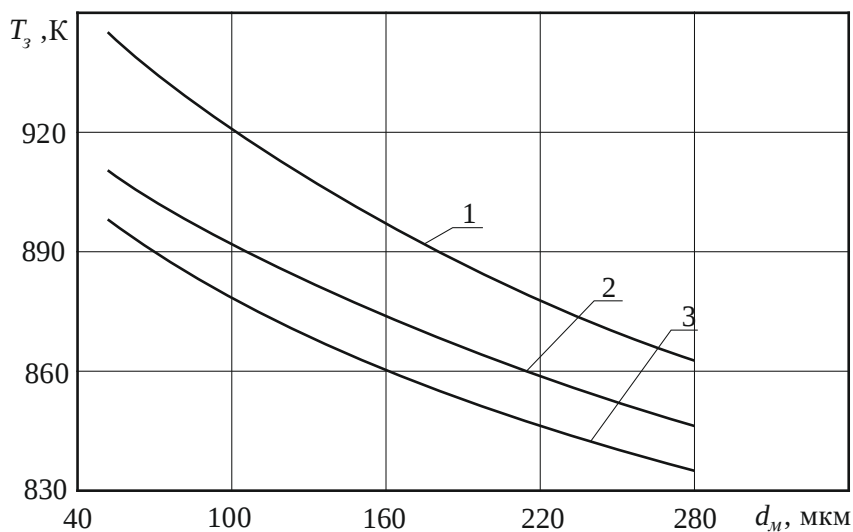


Рисунок 5.7 – Вплив дисперсності порошку металевого пального на їх температуру займання в продуктах розкладання окиснювачів: 1 – NaNO_3 ($C_{\text{O}_2} \approx 0,28$); 2 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{O}_2} \approx 0,49$); 3 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{\text{O}_2} \approx 0,68$)

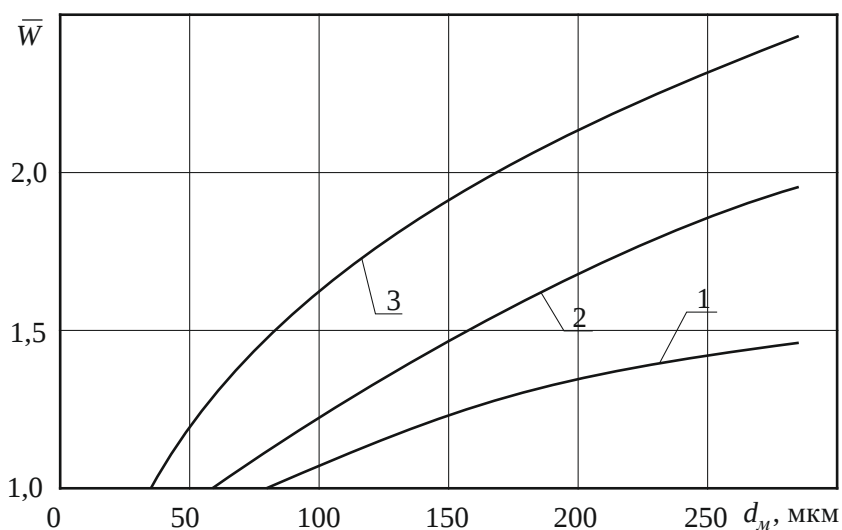


Рисунок 5.8 – Залежність відносної вірогідності $\bar{W}$ ($\bar{W} = \frac{W}{W^*}$, де W^* – значення вірогідності для мінімального розміру частинок металевого пального з використовуваних на практиці (див. розділ 2) діапазонів його зміни) пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів при зовнішній термічній дії від дисперсності порошку металевого пального, що використовуються у зарядах піротехнічних спалахувачів: 1 – перший виріб на основі NaNO_3 ; 2 – другий виріб на основі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – третій виріб на основі $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (див. табл. 5.2)

Таблиця 5.2 – Перелік серійних піротехнічних виробів загальнопромислового призначення, для яких використовувалась методика розрахунку вірогідності W ($K_y = 0,9 \dots 0,95$; $d_N < 240$ мкм).

№ п/п	Призначення	Склад заряду суміші	Відносний масовий вміст компонентів суміші, %
1	Піротехнічні спалахувачі для освітлювальних патронів та снарядів	Ti	23
		NaNO ₃	77
2	Піротехнічні спалахувачі для трасерів білого вогню	Ti	75
		Ba(NO ₃) ₂	25
3	Піротехнічні спалахувачі для сигнальних засобів	Ti	35
		Sr(NO ₃) ₂	65

Крім цього, замінюючи один нітратновмісний окиснювач на інший, що містить менше вільного кисню (наприклад, заміна Sr(NO₃)₂ на NaNO₃), також можна суттєво підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів у 1,7 рази.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці та впровадженні: на базі розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей вперше розроблено алгоритм визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій та керованих технологічних параметрів зарядів нітратно-титанових сумішей на стадії їх виготовлення, перевищення яких призводить до передчасного спрацьовування в умовах зовнішніх термічних дій та пожежонебезпечного руйнування виробів.

Вказаний метод знайшов практичне використання та впровадження в установах та на підприємствах України (Департамент запобігання надзвичайним ситуаціям України (м. Київ), Державний центр сертифікації ДСНС України (м. Київ), УкрНДІЦЗ (м. Київ), ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» (м. Київ), ГУ ДСНС України у Дніпропетровській області; ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (м. Кривий Ріг), ТОВ «Вогнебіозахист» (м. Київ) у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, що дозволило на стадії виготовлення загальнопромислових піротехнічних

виробів (освітлювані та сигнальні патрони та снаряди, трасувальні та спалахувальні засоби тощо) шляхом оптимізації технологічних параметрів зарядів сумішей (співвідношення компонентів, дисперсності металевого пального та природи нітратовмісного окиснювача) збільшити температуру їх займання у 1,5...2,8 рази та знизити вірогідність виникнення пожежонебезпечних руйнувань виробів при зберіганні та транспортуванні з урахуванням зовнішніх термічних впливів у 2...3 рази.

Розроблені пропозиції щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових виробів в умовах зовнішніх термічних дій, які плануються до впровадження під час перегляду ДСТУ 4316-2004 “Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги пожежної безпеки і методи впровадження” у рамках реалізації планів інституту зі стандартизації за своєю компетентністю (акт впровадження УкрНДІЦЗ).

Крім цього, результати дисертації використовуються в навчальному процесі при здійсненні підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього ступеня «бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення дисциплін «Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна безпека об'єктів підвищеної небезпеки», «Теорія розвитку та припинення горіння», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками», «Техногенна безпека об'єктів» у Черкаському інституті пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України.

5.3 Висновки до розділу 5

1. Сформовано спеціалізований програмний комплекс з 4 стандартних пакетів прикладних програм, що складаються з 72 індивідуальних програмних модулів по сучасним чисельним методам, які орієнтовані на ПК, що дозволяє у режимі діалогу та реального часу вирішувати типові

інженерно-технологічні задачі пожежної безпеки різних піротехнічних нітратно-металевих сумішей (нелінійної теплопровідності та дифузії, термopружності, термодинаміки, хімічної кінетики, математичної обробки експериментальних даних тощо).

2. Вперше розроблено науково обґрунтований метод, що базується на отриманих математичних, експериментально-статистичних моделях та спеціалізованому програмному забезпеченні у вигляді пакетів прикладних програм, який дозволяє у режимах діалогу та реального часу на ПК формувати необхідну для практичного використання базу даних по критичним діапазонам зміни параметрів зовнішніх термодій на заряди нітратно-титанових спалахувачів та керованих технологічних параметрів, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів.

3. Результати роботи знайшли практичне використання в установах та на підприємствах України у вигляді розроблених засобів контролю та технологічних рекомендацій, що дозволяють підвищувати пожежну безпеку піротехнічних виробів (освітлювальних, сигнальних, трасувальних патронів снарядів тощо) в умовах зовнішніх термічних дій у 2...3 рази. Окремі результати роботи використовуються при організації навчального процесу у ВНЗ України (Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України).

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі наведено узагальнення та практичне рішення актуальної науково-прикладної задачі, яка полягає у розвитку наукових основ підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей шляхом встановлення основних закономірностей процесів їх нагріву, загоряння та розвитку горіння як основи для попередження виникнення пожеж у випадку зовнішніх термодій.

Основні наукові та практичні результати роботи зводяться до наступного.

1. Проведено аналіз процесів термічної дії на заряди сумішей загальнопромислових піротехнічних виробів в умовах їх зберігання, транспортування та застосування, що дозволило встановити причини передчасного пожежонебезпечного руйнування виробів та сформулювати шляхи їх подолання.
2. Розроблено математичні моделі зовнішніх термічних дій на заряди піротехнічних нітратно-титанових сумішей різної геометричної форми та розмірів (плоскі пластини, циліндричні та сферичні елементи), які відрізняються від відомих тим, що вони враховують температурні залежності теплофізичних властивостей матеріалу (об'ємної теплоємності $C_V(T)$, коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$), які дозволяють більш точно визначати (відносну похибку знижено з 12...15 % до 8...10 %) розподіли температури, термопружних напружень по товщині зарядів піротехнічних сумішей та критичні значення зовнішніх теплових потоків та тривалостей їх впливу, попереджаючи можливі їх руйнування (утворення тріщин, відшарувань тощо), які призводять до вибухонебезпечного розвитку процесу займання сумішей при спрацьовуванні піротехнічних виробів.
3. Експериментально встановлено нові закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на міцність зразків

пресованих сумішей: при збільшення вмісту порошку металу у суміші міцність її зразків монотонно зростає прямуючи до граничного значення; ступінь збільшення міцності зразків сумішей зі зміною дисперсності порошку титана або окиснювача не залежить від природи окиснювача та складає 1,3...1,6 рази при зменшенні d_m або d_N від 250 мкм до 45 мкм; з підвищенням температури нагріву суміші до 800 К незалежно від співвідношення компонентів та їх дисперсності міцність зразків зменшується, при цьому зі збільшенням вмісту металевого пального ступінь впливу температури нагріву послаблюється у 1,9...2,3 рази.

4. Вперше в результаті проведених термодинамічних розрахунків встановлено: температура продуктів згорання T_z піротехнічних нітратно-титанових сумішей має максимальні значення $T_{zmax} = 3290...4495$ К при коефіцієнтах надлишку окиснювача $\alpha_{T_{zmax}} = 0,98...1,04$; збільшення зовнішнього тиску в діапазоні $P = 10^5...10^7$ Па незалежно від співвідношення компонентів призводить до зростання температур продуктів згорання, зокрема T_{zmax} зростає у 1,3...1,4 рази; вміст високотемпературного конденсату у продуктах згорання сумішей суттєво залежить від α та P , зокрема, для стехіометричних сумішей збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання відносного вмісту конденсату у 1,8...2,9 рази, що дозволяє визначати пожежонебезпечні ситуації при позаштатному спрацьовуванні піротехнічних виробів, споряджених зарядами сумішей (наприклад, при спалахуванні складських приміщень, де зберігаються вироби, або при їх запуску на стартових майданчиках).

5. Вперше встановлено механізм та розроблено математичну модель горіння двокомпонентних піротехнічних сумішей титан + нітратовмісний окиснювач, що базуються на проведених експериментальних дослідженнях процесів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача, а також високотемпературного окиснення, займання та горіння частинок титану у його продуктах розкладання в умовах зовнішніх термодій.

Зіставлення результатів розрахунків по математичній моделі залежностей швидкостей горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску для використовуваних в піротехнічному виробництві діапазонів зміни технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів) з експериментальними даними показало, що розроблена математична модель може бути використана як інженерний метод (відносна похибка не перевищує 5...9 %) для прогнозування швидкостей горіння сумішей в умовах зовнішніх термодій, а також критичних діапазонів їх зміни, перевищення яких призводить до нестабільного, вибухонебезпечного розвитку процесу горіння сумішей.

6. Отримані нові експериментальні дані і розроблені експериментально-статистичні моделі для визначення залежностей температури займання частинок металевих пальних T_z та часу їх згорання τ_z у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача від їх середнього розміру d_m , відносного вмісту кисню у продуктах розкладання C_{O_2} , швидкості газового потоку V та зовнішнього тиску P . Встановлено, що: T_z у 1,2...1,7 рази, а збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па – до збільшення T_z у 1,4...1,6 рази; збільшення d_m від 45 мкм до 280 мкм призводить до зростання τ_z у 4...6 рази, а збільшення C_{O_2} , V , P – до зменшення τ_z у 1,8...3,2 рази (для C_{O_2}), у 1,6...3,8 рази (для V) та у 1,6...3,3 рази (для P). Розроблені моделі дозволяють з відносною похибкою 5...7% формувати базу даних по критичним значенням технологічних параметрів зарядів сумішей в умовах підвищених температур нагріву і зовнішніх тисків, перевищення яких призводить до займання частинок металевих пального і передчасного вибухонебезпечного спрацьовування сумішей.

7. Отримані нові експериментальні дані і розроблені експериментально-статистичні моделі для визначення залежностей швидкості горіння сумішей від технологічних параметрів і зовнішніх чинників

(підвищених температур нагріву T_0 і тисків P . Встановлено, що зростання T_0 (до 800 K) і P (до 10^7 Па) призводить до збільшення швидкості горіння сумішей у 1,3 ... 3,6 рази, при цьому збільшення коефіцієнта надлишку окиснювача від $\alpha = 0,35$ до $\alpha = 1,4$, середнього розміру частинок металевого пального від $d_m = 45$ мкм до $d_m = 280$ мкм та окиснювача від $d_N = 50$ мкм до $d_N = 140$ мкм (тільки для $\alpha = 0,35 \dots 0,40$) – зменшують її значення у 1,3...3,9 рази. Розроблені моделі дозволяють з відносною похибкою 2...4% визначати критичні діапазони зміни технологічних параметрів, перевищення яких призводить до різкого зростання швидкості горіння сумішей і пожежонебезпечного руйнування виробів.

8. Розроблено алгоритм визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій на заряди нітратно-титанових сумішей та керованих технологічних параметрів, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів. Ці результати знайшли практичне використання на підприємствах України у вигляді розроблених засобів контролю та технологічних рекомендацій, що дозволило збільшити температуру їх займання у 1,5...2,8 рази та знизити вірогідність виникнення пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів при зберіганні та транспортуванні з врахуванням зовнішніх термічних впливів у 2...3 рази. Розроблено зміни та доповнення до ДСТУ 4316-2004.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алешин В.В. Пространственные формы существования волны горения в энергетических гетерогенных системах / В.В. Алешин, Ю.М. Михайлов // Физика горения и взрыва, 2008. – № 4. – с. 60 – 65.
2. Антонов А.В. Теоретические и практические вопросы разработки огнетушащих веществ в Украине // Крупные пожары: предупреждение и тушение. Материалы XVI научно-практической конференции. – М.: ВНИИПО МВД России, 2001. – ч. 2. – с. 10 – 12.
3. Архипов В.А. Исследование процессов воспламенения и горения смесевых твердых топлив, содержащих ультрадисперсные порошки металлов / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, В.Т. Кузнецов // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук, 2005. – Вып. 1(42). – с. 18 – 25.
4. Архипов В.А. Влияние ультрадисперсного алюминия на горение смесевых твердых топлив при субатмосферных давлениях / В.А. Архипов, М.В. Горбенко, Т.И. Горбенко, Л.А. Савельева // Физика горения и взрыва, 2009. – № 1. – с. 47 – 55.
5. Архипов В.А. Влияние каталитических добавок порошков металлов на зажигание высокоэнергетических материалов / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, А.А. Громов, В.Т. Кузнецов, А.В. Пестерев, И.А. Евсеенко // Известия вузов. Физика, 2011. – т. 54. – № 11/3. – с. 299 – 306.
6. Архипов В.А. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем / В.А. Архипов, С.С. Бондарчук, А.Г. Коротких, В.Т. Кузнецов, А.А. Громов, С.А. Волков, Н.А. Ревягин // Физика горения и взрыва, 2012. – № 5. – с. 148 – 159.
7. Архипов В.А. Анализ моделей горения частиц порошка алюминия в окислительных средах / В.А. Архипов, А.Г. Коротких, А.Т. Парпиев // Известия вузов. Физика, 2012. – т. 55. – № 5/2. – с. 17 – 23.

8. Баратова А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник / А.Н. Баратова, А.Я. Корольченко – М.: Химия, 1990. – 495 с.
9. Бекстед М.В. Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива // Физика горения и взрыва, 2006. – т. 42. – № 6. – с. 4 – 24.
10. Бекстед М.В. Ведущие реакции в конденсированной или газовой фазе // Физика горения и взрыва, 2007. – т. 43. – № 2. – с. 134 – 136.
11. Бойчук Л.В. Распространение пламени в двухкомпонентных составах газовзвесей алюминия и бора / Л.В. Бойчук, В.Г. Шевчук, А.И. Швец // Физика горения и взрыва, 2002. – № 6. – с. 51 – 54.
12. Болобов В.И. Механизм возгорания металлов при разрушении / В.И. Болобов, Н.А. Подлевских // Физика горения и взрыва, 2007. – № 4. – с. 39 – 48.
13. Большова Т.А. Исследование зависимости нижнего концентрационного предела распространения пламени от начальной температуры / Т.А. Большова, В.А. Бунев, Д.А. Князьков, О.П. Коробейничев, А.А. Чернов, А.Г. Шмаков, С.А. Якимов // Физика горения и взрыва, 2012. – № 2. – с. 3 – 8.
14. Борзяк П.Г. Свойства и применение дисперсных порошков / П.Г. Борзяк, Непийко С. А. // Сб. научн. трудов. ИПМ АН Украины. – Киев: Изд-во ИПМ АН Украины, 1990. – с. 4 – 22.
15. Вадченко С.Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы // Физика горения и взрыва, 2001. – № 2. – с. 42 – 50.
16. Васильев А.А. Оценка зависимости скорости пламени от давления и температуры // Физика горения и взрыва, 2011. – № 5. – с. 13 – 17.
17. Ващенко В.А. Термодинамические основы прогнозирования пределов горения металлизированных конденсированных систем / В.А. Ващенко, П.И. Заика, Д.М. Краснов, С.И. Стащенко, Ю.И. Кикоть // Вісник Сумського державного університету, 1999. – № 2 (13). – с. 89 – 98.

18. Ващенко В.А. Основні властивості компонентів системи магній + нітрат натрію в умовах горіння. Навчальний посібник / В.А. Ващенко, П.І. Заїка, С.І. Стащенко, І.В. Яценко. – Черкаси.: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля МВС України, 2003. – 189 с.
19. Ващенко В. А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем /, Ю.Г. Лега, П.И. Заика, И.В. Яценко, В.В. Цыбулин. – К.: Наукова думка, 2008 – 745 с.
20. Ващенко В.А. Комплекс испытательных установок, моделирующих реальные условия применения пиротехнических нитратосодержащих изделий / В.А. Ващенко, О.В. Кириченко, В.Д. Акиншин, В.В. Цыбулин, И.В. Яценко // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2009. – № 1(19). – с. 127 – 137.
21. Ващенко В.А. Исследование интенсивности диспергирования частиц магния в зону пламени при горении нитратно-магниевых систем / В.А. Ващенко, П.И. Заика, О.В. Кириченко, С.В. Щепак, А.Д. Блащук // Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – № 7. – С. 27 – 30.
22. Ващенко В.А. Основи теплоперенесення в елементах оптичного приладобудування. Навчальний посібник / В.А. Ващенко, В.С. Антонюк, Г.С. Тимчик, І.В. Яценко, М.О. Бондаренко, О.В. Кириченко, М.П. Рудь. – К.: НТУУ “КПІ”, 2012. – 412 с.
23. Вигак В.М. Управление температурными напряжениями и перемещениями. – К.: Наукова думка, 1988. – 312 с.
24. Виленкин С.Я. Статистическая обработка результатов исследования случайных величин. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
25. Вогман Л.П. Нормирование пожарной опасности фейерверочных пиротехнических изделий бытового назначения / Л.П. Вогман, О.В. Сотников // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 2. – с. 3 – 11.

26. Вогман Л.П. Требования пожарной безопасности к пиротехническим изделиям бытового назначения / Л.П. Вогман, В.В. Лепесий // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 4. – с. 51 – 57.
27. Вогман Л.П. Разработка рекомендаций по обеспечению пожарной безопасности фейерверочных пиротехнических изделий / Л.П. Вогман, В.А. Зуйков, В.Е. Татаров, В.В. Лепесий // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – № 3. – с. 24 – 41.
28. Глотов О.Г. Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. 2. Результаты / О.Г. Глотов, В.А. Жуков // Физика горения и взрыва, 2008. – № 6. – с. 61 – 71.
29. Глотов О.Г. Трехмерное моделирование структуры и процесса горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва, 2010. – № 6. – с. 130 – 134.
30. Глушков В.Е. Тепловое воспламенение частиц металлов / В.Е. Глушков, А.Т. Гранник, В.А. Федосеев, О.М. Тодес // Физика аэродисперсных систем, 1974. – № 10. – с. 55 – 61.
31. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скачков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.
32. ГОСТ Р 51270 – 2000. Изделия пиротехнические. Общие требования безопасности.
33. ГОСТ Р 51271 – 99. Изделия пиротехнические. Методы сертификационных испытаний.
34. Громов А.А. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия / А.А. Громов, А.П. Ильин, У. Фозе-Бат, У. Тайпель // Физика горения и взрыва, 2006. – № 2. – с. 61 – 69.

35. Гусаченко Л.К. Анализ моделей горения энергетических веществ с полностью газообразными продуктами реакции / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва, 2005. – № 1. – с. 24 – 40.
36. Гусаченко Л.К. Анализ нестационарных моделей горения твердых топлив (обзор) / Л.К. Гусаченко, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва, 2008. – № 1. – с. 35 – 48.
37. Де Лука Л.Т. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием / Л.Т. Де Лука, Л. Галфетти, Ф. Саверини и др. // Физика горения и взрыва, 2005. – т. 41. – № 6. – с. 80 – 94.
- 38. Діброва О.С. Особливості проведення розрахунків температури і складу продуктів згоряння піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, О.С. Барановський, О.В. Кириченко // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, 21 жовтня 2017, Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля. – С. 59 – 60.**
- 39. Діброва О.С. Вплив технологічних параметрів на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 2018, Черкаси. – С. 32 – 34.**
- 40. Діброва О.С. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, О.В. Кириченко // Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – С. 48 – 49.**
- 41. Діброва О.С. Методика досліджень процесів розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали X Міжнародної науково-практичної**

конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 11 – 12.04.2019, Черкаси. – с. 176 – 177.

42. Діброва О.С. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – № 5/5799.

43. Діброва О.С. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – № 5/5798.

44. Диброва А.С. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих / А.С. Диброва, Р.Б. Мотричук, О.В. Кириченко // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сб. материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых, 8 – 9 апреля 2020, Минск. – с. 50 – 52.

45. ДСТУ 3004 – 95. Надійність техніки. Методи оцінки показників надійності за експериментальними даними.

46. ДСТУ 4105 – 2002. Вироби піротехнічні побутові. Загальні вимоги безпеки. Затверджено наказом Держстандарту України від 12. 06. 2002 р., № 356.

47. ДСТУ 4316 – 2004. Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги пожежної безпеки і методи випробувань. Затверджено наказом Держстандарту України від 05. 07. 2004 р., № 130.

48. Зажигает Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигает, А.А. Китянь, Ю.И. Романиков. – М.: Атомиздат, 1978. – 232 с.

49. Зарко В.Е. Проблемы исследования механизма горения высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва, 1998. – № 6. – с. 111 – 112.
50. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.
51. Зельдович Я.Б. Теория нестационарного горения пороха / Я.Б. Зельдович, О.И. Лейпунский, В.Б. Либрович. – М.: Наука, 1975. – 131 с.
52. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов // Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
53. Карпов Н.Е. Критические условия самовоспламенения порошков магния и циркония / Н.Е. Карпов, Е.П. Гончаров, О.А. Кочетов // Физика горения и взрыва, 1986. – № 1(22). – с. 18 – 20.
54. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 1985. – 324 с.
55. Кипарисов С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1972. – 385 с.
56. Кириллов Г.Н. Требования пожарной безопасности при обращении пиротехнической продукции. Обзорно-аналитический материал / Г.Н. Кириллов, Ю.И. Дешевых, А.Н. Гилетич, Л.П. Вогман, В.А. Зуйков, А.Н. Нестругин, А.М. Пшеничников. – М.: ВНИИПО и ДНД МЧС России, 2010. – 19 с.
57. Кириченко О.В. Моделирование пожаровзрывоопасных режимов горения нитратных систем при применении пиротехнических изделий / О.В. Кириченко, В.В. Цыбулин, И.В. Яценко, В.А. Ващенко // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2008. – № 4. – с. 35 – 41.
58. Кириченко О.В. Моделирование предельных, неустойчивых режимов горения пиротехнических нитратных систем с учетом агломерации

металлического горючего // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2008. – № 1(17). – с. 78 – 86.

59. Кириченко О.В. Повышение эффективности пиротехнических нитратосодержащих изделий в условиях их применения // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2009. – № 2. – с. 89 – 94.

60. Кириченко О.В. Термодинамічні методи прогнозування пожежонебезпечних властивостей високометалізованих піротехнічних нітратно-металічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів / О.В. Кириченко, В.Д. Акіньшин, В.А. Ващенко, В.В. Цибулін // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГУ, 2011. – № 30. – с. 104 – 106.

61. Кириченко О.В. Основи пожежної безпеки піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах зовнішніх термовпливів. Монографія / О.В. Кириченко, П.С. Пашковський, В.А. Ващенко, Ю.Г. Лега. – К.: Наукова думка, 2012. – 318 с.

62. Кириченко О.В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, Є.О. Тищенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2018. – № 2. – с. 5 – 11.

63. Кириченко О.В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, О.С. Барановський, В.В. Цибулін // Наука та виробництво: міжвуз. темат. зб. наук. пр. 2018. – вип. 19. – с. 323 – 332.

64. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієвомагнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. – № 2 (8) (ISSN 2518-1777). №2 (8). – с. 81 – 85.

65. Кириченко О.В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2019. – № 3. – с. 56 – 67.
66. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних речовин при зовнішніх термічних впливах / О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, О.С. Діброва, В.П. Мельник, В.А. Ващенко, Т.І. Бутенко // Сборник научных трудов: Проблемы пожарной безопасности, 2020. – № 47. – с. 50 – 59.
67. Кириченко О.В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, Т.І. Бутенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас, держ. технол. ун-ту, 2020. – №2. – с. 123 – 133.
68. Кириченко О.В. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 09 – 10.04.2020, Черкаси. – с. 260 – 262.
69. Климов В.Л. Расширенный вариант методики термодинамического расчета плотных гетерогенных систем / В.Л. Климов, Э.А. Качина, Т.Г. Данилова, К.С. Краснов, Е.В. Морозов // Издательство высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1970. – т. 13. – вып. 6. – с. 21 – 28.

70. Ковалишин В.В. Проблеми гасіння магнію та його сплавів / В.В. Ковалишин, В.М. Марич, Р.Я. Лозинський // Пожежна безпека, 2016. – № 28. – с. 58 – 63.
71. Ковалишин В.В. Проблеми гасіння магнію та його сплавів. Пожежна та техногенна безпека / В.В. Ковалишин, В.М. Марич // Теорія, практика, інновації. Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., Львів, 20 – 21 жовтня 2016 р. – Львів: ЛДУ БЖД, 2016. – с. 304 – 305.
72. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. – М.: Металлургия, 1972.
73. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1984. – 831 с.
74. Корчагин М.А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М.А. Корчагин, Т.Ф. Григорьева, Б.Б. Бохонов, М.Р. Шарафундинов и др. // Физика горения и взрыва, 2003. – т. 39. – № 1. – с. 46 – 51.
75. Кришеник П.М. Режимы фронтального превращения высокоэнергетических структурированных гетерогенных систем / П.М. Кришеник, А.Г. Мержанов, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва, 2005. – № 2. – с. 51 – 61.
76. Кул А.Л. Континуальная модель гетерогенной среды для описания горения частиц алюминия при взрывах / Кул А.Л., Дж.Б. Белл, В.Е. Бекнер // Физика горения и взрыва, 2010. – № 4. – с. 72 – 89.
77. Майнкен Д. Воспламенение металлической частицы и неустойчивость оксидного слоя // Физика горения и взрыва, 2006. – № 2. – с. 39 – 52.

78. Маковей В.А. Основные требования пожарной безопасности при обращении пиротехнической продукции // Международный научно-практический журнал “Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая безопасность”, 2011. – № 1 – 3 (6 – 8). – с. 13 – 21.
79. Малинин В.И. Воспламенение и горение аэрозвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия / В.И. Малинин, Е.И. Коломин, И.С. Антипин // Физика горения и взрыва, 2002. – № 5. – с. 41 – 51.
80. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: состояние и перспективы развития. Обзор. Серия “Новые материалы и новые технологии” / А.Г. Мержанов, О.Е. Коширенинов. – М.: ВНИИ Центр, 1987. – Вып. 10. – с. 9 – 22.
81. Мержанов А.Г. Наука о горении: состояние и перспективы исследования // Труды XV международной научно-практической конференции “Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков”. – М.: ВНИИПО, 1999.
82. Мержанов А.Г. Об адекватности экспериментальных и теоретических моделей процессов горения / А.Г. Мержанов, В.И. Быков // Физика горения и взрыва, 2010. – № 5. – с. 65 – 70.
83. НПБ 255 – 99. Изделия пиротехнические бытового назначения. Требования пожарной безопасности. Методы испытаний.
84. Особенности горения и тушения металлов и гидридов металлов (11 окт., 2016 г.). URL: <http://autocarta.ru/other/gorenie-i-tushenie-metallov-i-gibridov-metallov.html>.
85. ОСТ В 84 – 2240 – 85. Изделия пиротехнические. Общие требования безопасности.
86. Павловец Г.Я. Моделирование и проблемы регулирования процессов горения гетерогенных конденсированных систем / Г.Я. Павловец, Ю.А. Мэзалов, В.Ю. Милешко. – М.: Изд-во ВАРВСН МО РФ, 2001. – 289 с.

87. Пиротехника: мифы и реальность / Под. ред. Н.М. Вареных. – Сергиев-Посад: Русская пиротехника, 2009. – 43 с.
88. Попенко Е.М. Горение в воздухе смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими порошками алюминия и оксида алюминия / Е.М. Попенко, А.П. Ильин, А.М. Громов, С.К. Кондратюк, В.А. Сургин, А.А. Громов // Физика горения и взрыва, 2002. – № 2. – с. 36 – 41.
89. Попенко Е.М. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем / Е.М. Попенко, А.А. Громов, Ю.Ю. Шамина, А.П. Ильин, А.В. Сергиенко, Н.И. Попок // Физика горения и взрыва, 2007. – № 1. – с. 54 – 59.
90. Попов Е.И. Влияние формы частиц на воспламеняемость и взрываемость металлических порошков // Физика аэродисперсных систем, 1975. – № 12. – с. 77 – 81.
91. Попов Е.И. Влияние примесей на воспламеняемость металлов // Физика аэродисперсных систем, 1975. – № 12. – с. 81 – 86.
92. Рогачев А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // Физика горения и взрыва, 2010. – № 3. – с. 3 – 30.
93. Рыжик А.Б. Изучение индукционных задержек при воспламенении газовзвесей металлических порошков / А.Б. Рыжик, В.С. Махин, Б.С. Лиманов // Физика аэродисперсных систем, 1975. – № 12. – с. 71 – 76.
94. Семенов И.А. Динамические особенности горения газовзвесей полидисперсных порошков алюминия / И.А. Семенов, Б.В. Мацеевич // Физика горения и взрыва, 2005. – № 4. – с. 78 – 83.
95. Силин Н.А. Металлические горючие гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Л.Я. Кашпоров и др. – М.: Машиностроение, 1976. – 320 с.

96. Силин Н.А. Окислители гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Н.И. Зарипов и др. – М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.
97. Силин Н.А. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Л.Я. Кашпоров и др. – М.: Машиностроение, 1982. – 232 с.
98. Синдицкий В.П. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, В.В. Серужкин, С.А. Филатов // Физика горения и взрыва, 2012. – № 1. – с. 89 – 109.
99. СТО 4. 3. 1 – 2003. Изделия пиротехнические. Правила безопасности при обращении с пиротехнической продукцией. Ассоциация “Рапид-фейерверк”, Сергиев-Посад, 2013. – 15 с.
100. СТО 4. 3. 2 – 2003. Изделия пиротехнические. Порядок и правила организации и проведения фейерверков. Ассоциация “Рапид-фейерверк”, Сергиев-Посад, 2013. – 15 с.
101. Технічний регламент піротехнічних виробів. Затверджений постановою КМУ від 03. 08. 2011 р., № 839.
102. Фатьянов А.И. Судовые пиротехнические средства. – М.: Транспорт, 1968. – 231 с.
103. Федоров А.В. Воспламенение частицы алюминия / А.В. Федоров, Ю.В. Харламова // Физика горения и взрыва, 2003. – т. 39. – № 5. – с. 65 – 68.
104. Федоров А.В. Математическая модель воспламенения магния в расширенном диапазоне параметров / А.В. Федоров, Д.А. Тропин // Физика горения и взрыва, 2008. – № 5. – с. 64 – 71.
105. Федоров А.В. Моделирование горения частицы магния (задача Стефана) / А.В. Федоров, А.В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2009. – № 6. – с. 20 – 25.

106. Федоров А.В. Воспламенение и горение частиц магния в неоднородном тепловом поле / А.В. Федоров, А.В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2009. – № 2. – с. 48 – 57.
107. Фролов Ю.В. Закономерности горения металлизированных смесей / Ю.В. Фролов, Б.Е. Никольский // Физика горения и взрыва, 1983. – № 5. – с. 101 – 104.
108. Шидловский А.А. Искусство управления огнем / А.А. Шидловский, А.И. Сидоров, В.М. Антонов // Наука и жизнь, 1971. – Вып. 6. – с. 82.
109. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
110. Шидловский А.А. Пиротехника в народном хозяйстве / А.А. Шидловский, А.И. Сидоров, Н.А. Силин – М.: Машиностроение, 1978. – 231 с.
111. Шленский О.Ф. Математическое моделирование фронтовых процессов горения конденсированных систем с учетом скорости распространения тепла / О.Ф. Шленский, Н.Б. Щербак, Н.Н. Лесникова // Теплофизика высоких температур, 2010. – вып. 48. – № 5. – с. 749 – 754.
112. Шульц Д.С. Численное моделирование безгазового горения с учетом гетерогенности структуры и зависимости диффузии от температуры / Д.С. Шульц, А.Ю. Крайнов // Физика горения и взрыва, 2012. – № 5. – с. 142 – 147.
- 113. Яценко И.В. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов / И.В. Яценко, В.А. Ващенко, О.В. Кириченко, О.С. Диброва, Р.Б. Мотричук // Материалы 20-го Международного научно-технического семинара “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте”, 23 – 28.03.2020, Тбилиси. – С. 213 – 216.**

114. Arkhipov V.A. Inverse methods in combustion diagnostics // Proc. Twenty-Seventh inverse. Symp. On Combustion / V.A. Arkhipov, D.A. Zimin, S.S. Bondarchuk. – Boulder, Colorado, USA, August 2 – 7, 1998.
115. Arkhipov V. Ignition of energetic materials containing nanopowder of metals / V. Arkhipov, A. Korotkikh, V. Kuznetsov // Self-propagating High-temperature Synthesis. Book of Proceedings of the IX International Symposium. Dijon, France, 2007. – p. 43 – 44.
116. Arkhipov V.A. Comparative analysis of methods for measuring the transient burning rate. I. Research methods / V.A. Arkhipov, S.S. Bondarchuk, A.G. Korotkikh // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010.// Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. – Vol. 46. – No 5. – p. 564 –569.
117. Arkhipov V.A. Comparative analysis of methods for measuring the transient burning rate. II. Research results / V.A. Arkhipov, S.S. Bondarchuk, A.G. Korotkikh // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. – Vol. 46. – № 5. – p. 570 – 577.
118. Barzykin V.V. Unstable combustion in heteroreaction product – a review / V.V. Barzykin, A.G. Merzhanov // Intern. J. of SHS, 1997. – v. 6. – № 4. – p. 377 – 398.
119. Brewster M.Q. Flame structure in aluminized wide-distribution AP composite propellants / M.Q. Brewster, J.C. Mullen // Combustion and Flame, 2010. – vol. 157. – p. 2340 – 2347.
120. Buhlemann F. Magnesium-Brand richtet bei Sonneberg Millionenschaden aПг-riüringer Allgemeine, 2010. 08.07.
- 121. Dibrova O.S. Fire hazard pyrotechnic products / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – с. 225 – 226.**
- 122. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko,**

R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – № 1/1(51). – p.44 – 49.

123. Gromov A.A. Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air / A.A. Gromov, Yu.I. Pautova, A.G. Korotkikh et al. // Powder Technology. 2011. – vol. 214. – p. 229 – 236.

124. Hermance C.E. Solid-propellant ignition theories and experiments // Fundamentals of Solid- Propellant Combustion: Program Astronautics and Aeronautics / Edited by K.K. Kuo and M. Summerfield, 1994. – vol. 90. – p. 239 – 304.

125. Ivanov G.V. Activated aluminum as a stored energy source for propellants / G.V. Ivanov, F. Tepper // Challenges in Propellants and Combustion 100 Years after Nobel / Edited by K.K. Kuo et al. Begell House, 1997. – p. 636 – 645.

126. Jayaraman K. Effect of nano-aluminium in plateauburning and catalyzed composite solid propellant combustion / K Jayaraman, K.V. Anand, S.R. Chakravarthy, R. Sarathi // Combustion and Flame, 2009. – vol. 156. – p. 1662 – 1673.

127. Korzhavin A.A. On one regime of low-velocity detonation in porous media / A.A. Korzhavin, V.A. Dunev and others // Gaseous and Heterogeneous Detonation: Science to Application. Moscow: ENAS Publishers, 1999. – p. 255 – 268.

128. Kovalyshyn V.V. Improvement of a discharge nozzle damping attachment to suppress fires of class D / V.V. Kovalyshyn, V.M. Marych, Y.M. Novitskyi, B.M. Gusar, V.V. Chemetskiy, O.L. Mirus // Efstern-European Journal of Enterprise Technogies, 2018. – vol. 5. – № 5 (95). – p. 68 – 76.

129. Makoto Kohga. Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of ammonium nitrate / polytetrahydrofuran / glycerin composite propellant / Makoto Kohga, Kayoko Okamoto // Combustion and Flame, 2011. – vol. 158. – p. 573 – 582.

130. Mench M.M. Comparison of thermal behavior of regular and ultra- fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process / M.M. Mench, K.K. Kuo, C.L. Yeb, Y.C. Lu // *Combustion Science and Technology*. 1998. – v. 135. – p. 269 – 292.
131. Mukasyan A. Mechanism of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials / A. Mukasyan, A. Rogachev, A. Varma // *Chem. Sci*. 1999. – v. 54. – p. 3357 – 3367.
132. Nagaoka T. / T. Nagaoka, K. Shirota, S. Shirai and others // *Proc. 9th Symp. Space Technol. And Sei.* – Tokyo, 1971. – p. 107 – 122.
133. NFPA 484, Standard for Combustible Metals / National Fire Protection Association, 2006. – 158 p.
134. Price E.W. Combustion of metallized propellants // *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion: Program Astronautics and Aeronautics* / Edited by K.K. Kuo and M. Summerfield, 1994. – vol. 90. – p. 479 – 513.
135. Schlüsslmayr Ch. Druckgießerei in Flammen – Feuerwehr kämpft vier Tage gegen Magnesiumbrand. *Blaulicht*, 2016. – № 3. – s. 4 – 8.
136. Schmalfuß H. Magnesium erschwert Löscharbeiten an Pkw // *Feuerwehr-Magazin*, 2016. – № 5. – s. 8.
137. Tepper F. Combustion characteristics of kerosene containing Alex nano-aluminum / F. Tepper, L. Kaledin // *Unsteady Combustion and Interior Ballistics: Lectures of the 3rd International Workshop*. Saint Petersburg, 2000. – p. 320 – 325.
138. Tsapko Y. Evaluation of effectiveness of wood fire protection upon exposure to flame of magnesium / Y. Tsapko, S. Guzii, M. Remenets, A. Kravchenko, O. Tsapko // *Eastern-European Journal Enterprise Technologies*, 2016. – Vol. 4. – № 10 (82). – p. 31 – 33.
139. Wong S.C. Disruptive burning of aluminum carbon slurry droplets / S.C. Wong, S.R. Turns // *Combustion Science and Technology*, 1989. – Vol. 66. – p. 75 – 92.

140. Yatsenko I.V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / L.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk // IV International Scientific Conference HIGH TECHNOLOGIES. BUSINESS. SOCIETY, 11 – 14.03.2019, Borovets, Bulgaria. – p. 70 – 73.
141. Yatsenko I. Regularities of influence of electron-beam technology on technical and operational characteristics of optoelectronic devices / I. Yatsenko, O. Kyrychenko, V. Vashchenko, A. Sytnik, O. Dibrova // Int. Sci. J. “MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS”, Issue 12/2019, p. 546 – 549.
142. Yatsenko I.V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk // Int. Sci. J. “INDUSTRY 4.0”, Issue 2/2019. – p. 78 – 81.
143. Yuma Ohkura. Flash ignition of Al nanoparticles: mechanism and applications / Yuma Ohkura, Pratap M. Rao, Xiaolln Zheng // Combustion and Flame, 2011. – vol. 158. – p. 2544 – 2548.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А.

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

У міжнародних виданнях:

1. Yatsenko I. V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk. // Int. Sci. J. "INDUSTRY 4.0" (Technical University of Sofia, , Bulgaria, ISSN 2534-8582), Issue 2/2019. – P. 78 – 81.
2. Yatsenko I. Regularities of influence of electron-beam technology on technical and operational characteristics of optoelectronic devices / I. Yatsenko, O. Kyrychenko, V. Vashchenko, A. Sytnik, O. Dibrova // Int. Sci. J. "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS" (Scientific and technical union of mechanical engineering, Sofia, Bulgaria, ISSN 1313-0226), Vol. 13 (2019), Выпуск 12, 546 – 549.

У наукових фахових виданнях:

3. Кириченко О.В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, Є.О. Тищенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2018. – № 2. – С. 5 – 11.
4. Кириченко О.В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, О.С. Барановський, В.В. Цибулін // Наука та виробництво: міжвуз. темат. зб. наук. пр. 2018. – Вип. 19. – С. 323 – 332.
5. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієво-магнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих

- піротехнічних палив /О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. – № 2 (8), – С. 81–85.
6. Кириченко О.В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту, 2019. –№ 3. – С. 56 – 67.
 7. Кириченко О.В. Дослідження спалахування та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних речовин при зовнішніх термічних впливах / О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, О.С. Діброва, В.П. Мельник, В.А. Ващенко, Т.І. Бутенко // Сборник научных трудов: Проблемы пожарной безопасности, 2020. – № 47.– С. 50 – 59.
 8. Кириченко О.В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко, С.О. Колінько, Бутенко, В.В. Цибулін // Вісн. Черкас, держ. технол. ун-ту, 2020. – №2. – С. 123 – 133.
 9. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko, R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES (ISSN 2664-9969), 2020. – № 1/1(51). – P.44 – 49.

В інших виданнях:

10. Діброва О.С. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Internauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5799.

11. Діброва О.С. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О.С. Діброва, О.В. Кириченко, Р.Б. Мотрічук, В.А. Ващенко // International Scientific Journal “Internauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5798.

АПРОБАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ:

12. Діброва О.С. Особливості проведення розрахунків температури і складу продуктів згоряння піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, О.С. Барановський, О.В. Кириченко // Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю, 21 жовтня 2017, Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля. – С. 59 – 60.
13. Діброва О.С. Вплив технологічних параметрів на швидкість горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 2018, Черкаси. – С. 32 –34.
14. Yatsenko I. V. Perspective development tendencies of electron beam technology in precision instruments industry / I.V. Yatsenko, O.V. Kyrychenko, V.A. Vashchenko, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk // IV International Scientific Conference HIGH TECHNOLOGIES. BUSINESS. SOCIETY, 11 – 14.03.2019, Borovets, Bulgaria. – P. 70 – 73.
15. Діброва О.С. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей / О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук, О.В. Кириченко // Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – С. 48 – 49.

16. Dibrova O.S. Fire hazard pyrotechnic products / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – С. 225 – 226.
17. Діброва О.С. Методика досліджень процесів розвитку горіння піротехнічних нітратно-титанових сумішей / О.С. Діброва, О.В. Кириченко // Матеріали Х Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 11 – 12.04.2019, Черкаси. – С. 176 – 177.
18. Диброва А.С. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих / А.С. Диброва, Р.Б. Мотричук, О.В. Кириченко // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сб. материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых. 8 – 9 апреля 2020, Минск. – С. 50 – 52.
19. Яценко И.В. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов / И.В. Яценко, В.А. Ващенко, О.В. Кириченко, А.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук // Материалы 20-го Международного научно-технического семинара “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте”, 23 – 28.03.2020, Тбилиси. – С. 213 – 216.
20. Кириченко О.В. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей / О.В. Кириченко, О.С. Діброва, Р.Б. Мотрічук // Матеріали ХІ Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 09 – 10.04.2020, Черкаси. – С. 260 – 262.

ДОДАТОК Б.**Акти впровадження результатів дисертаційної роботи**

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заступник Директора Департаменту запобігання
надзвичайним ситуаціям ДСНС України
начальник служби цивільного захисту

П.Г. Афанасьєв



АКТ

про практичне використання та впровадження результатів дисертаційної роботи
Діброва Олексія Сергійовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних підратно-титанових сумішей»
представленої на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за
спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

Розроблений Дібровою Олексієм Сергійовичем новий науково-обґрунтований алгоритм з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних підратно-титанових сумішей (співвідношення компонентів, їх дисперсності та ін.), що обумовлює пожежонебезпечне руйнування піротехнічних виробів в умовах їх обігу (зберігання, транспортування, застосування) покладено в основу технологічних рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки виробів.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень Діброва О.С., які отримані в вигляді математичних та експериментально-статистичних моделей дозволяють прогнозувати вірогідні пожежолибухопонебезпечні властивості піротехнічних виробів на основі підратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів.

Результати дисертації О. С. Діброва використовуються в роботі Департаменту запобігання надзвичайним ситуаціям ДСНС України при здійсненні ринкового нагляду за піротехнічною продукцією, аналізу її відповідності технічному регламенту «Піротехнічні вироби».

Заступник начальника управління –
начальник відділу по роботі з органами влади та
стратегічними об'єктами управління пожежної безпеки
Департаменту запобігання надзвичайним ситуаціям
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник

С.А. Лінтєвський

Головний інспектор відділу аварійно-рятувальних служб
та взаємодії з органами виконавчої влади управління
техногенної безпеки Департаменту запобігання
надзвичайним ситуаціям,
кандидат технічних наук

Є.В. Мороз

ЗАТВЕРДЖЕНО
Т.в.о. /підпис/ Державного
центру сертифікації ДСНС України
кат.н

Грушовичук О. В.
20.06 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
Діброва Олексія Сергійовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей»
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

Комісія у складі:

голови комісії – начальника випробувальної лабораторії ДЦС ДСНС України Ромащенко С.О.

членів комісії: інженера-лаборанта І категорії випробувальної лабораторії Стобьира С.М.

заступника начальника відділу сертифікації, наглядача за виробництвом
систем протипожежного захисту, протипожежної, аварійно-рятувальної
техніки та обладнання Толокна В.В.

провісного фахівця відділу сертифікації, наглядача за виробництвом
систем протипожежного захисту, протипожежної, аварійно-рятувальної
техніки та обладнання Литвиненко Д.В.

склала цей акт, яким підтверджується використання результатів дисертаційної
роботи Діброва Олексія Сергійовича «Підвищення пожежної безпеки піротехнічних
нітратно-титанових сумішей» у вигляді проекту «Рекомендацій щодо підвищення
пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей в умовах
застосування», в основу яких покладено розроблений науково-обґрунтований алгоритм з
визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних
параметрів зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей, перевищення яких
призводить до утворення в їх поверхневих шарах дефектів, що призводить до
передчасного спрацювання зарядів та пожежовибухопонебезпечного 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 «Рекомендацій» можуть бути взяті за
основу при розробці відповідної нормативної бази, а також рекомендацій та методик 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 Діброва О.С. дозволяють підвищити
протипожежний захист об'єктів з наявністю піротехнічних виробів.



Голова комісії

Члени комісії:

Ромащенко С.О.

Стобьир С.М.

Толокно В.В.

Литвиненко Д.В.

ЗАТВЕРДЖЕНО

І.в.о. начальника
Українського науково-дослідного
інституту цивільного захисту
полковник служби



2020 р.

АКТ

вириндаження результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека
Діброва Олексія Сергійовича.

Комісія у складі головного наукового співробітника НДЦ інноваційних технологій доктора технічних наук, с.п.с. Нікуліша О.Ф., начальника НДЦ інноваційних технологій к.т.н., с.п.с. Піжника В.В., начальника науково-організаційного відділу к.т.н., с.п.с. Запольського Л.Л. склала цей акт про те, що результати дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека Діброва Олексія Сергійовича прийняті до впровадження в практичну діяльність Українського науково-дослідного інституту цивільного захисту шляхом використання розроблених ним у рамках виконання дисертаційних досліджень пропозицій щодо внесення змін та доповнень до ДСТУ 4316-2004 «Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги пожежної безпеки і методи випробування».

Запропоновані Дібровим О.С. пропозиції будуть впроваджені під час перегляду затвердженого стандарту у рамках реалізації планів інституту зі стандартизації за своєю компетенцією.

Також запропоновані пропозиції використовуватися УкрНДЦЗ під час розроблення та розгляду технічних умов, регламентів, стандартів тощо, пов'язаних з розробленням та обігом піротехнічних виробів (зберігання, транспортування та застосування).

Головний науковий співробітник
НДЦ інноваційних технологій
УкрНДЦЗ д.т.н., с.п.с.

 О.Ф. Нікуліш

Начальник НДЦ інноваційних
технологій УкрНДЦЗ к.т.н., с.п.с.

 В.В. Піжник

Начальник науково-організаційного відділу
УкрНДЦЗ к.т.н., с.п.с.

 Л.Л. Запольський

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник Головного управління
ДСНС України
у Дніпропетровській області
полковник служби цивільного
захисту

«26» 03 2020 р.

А.А. Кульбач

АКТ

про виведення результатів дисертаційної роботи
Діброва Олексія Сергійовича

«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей»
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 – пожежна безпека

Комісія у складі:

голови комісії – начальника оперативно-координаційного центру Головного управління ДСНС України у Дніпропетровській області полковника служби цивільного захисту Кушнірука О.В.

членів комісії:

- начальника управління реагування на надзвичайні ситуації Головного управління ДСНС України у Дніпропетровській області полковника служби цивільного захисту Мурала Р.М.;

- начальника відділу пожежогасіння та роботи з об'єктовими підрозділами Головного управління ДСНС України у Дніпропетровській області підполковника служби цивільного захисту Шимана О.О.

склала цей АКТ та стверджує, що результати дисертаційної роботи Діброва Олексія Сергійовича та запропонований ним алгоритм з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів піротехнічних нітратно-титанових сумішей, перевищення яких призводить до утворення в їх поверхневих шарах тріщин, сколів та інших дефектів, що призводить до передчасного спрацьовування зарядів та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів, а також засоби контролю та технологічні рекомендації щодо підвищення пожежної безпеки виробів на основі піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах застосування пройшли апробацію у пожежно-рятувальних підрозділах Дніпропетровської області та мають позитивний результат.

/ Голова комісії

О.В.Кушнірук

Члени комісії:

Р.М.Мурал

О.О.Шиман

АКТ

про практичне використання та впровадження
на ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»
результатів дисертаційної роботи Діброва Олексія Сергійовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей»
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
21.06.02 – пожежна безпека

Отримані Дібровою О.С. результати досліджень компонентів піротехнічних нітратно-титанових сумішей (нітратів лужних і лужноземельних металів (нітратів натрію, калію, барію, стронцію та ін.) і металевих порошків (титану) в окислювальних середовищах (повітря, суміш кисню з азотом, пара води та ін.) в умовах підвищених температур нагріву мають практичне значення для нашого підприємства при розробці технічних умов на зберігання і транспортування зазначених компонентів.

Розроблені Дібровою О. С. експериментально-статистичні моделі для визначення залежностей температури займання та часу горіння частинок металевих палив у газоподібних продуктах термічного розкладання окислювача були впроваджені на нашому підприємстві в вигляді технологічних рекомендацій з визначення критичних значень температур нагріву окислювачів, які характеризують процеси початку їх розкладання з утворенням токсичних газотворюючих продуктів, його інтенсифікацію в умовах пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються порошки хімічно активних компонентів.

Застосування зазначеної методики на підприємстві ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» дозволило знизити небезпеку перетворення сировини, що використовується для отримання продукції, яка випускається в непридатний стан при виникненні пожежі під час зберігання або транспортування.

В.о. начальника
управління промислової безпеки
Департаменту з охорони праці,
промислової безпеки та екології
ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»
16.04.2020



А.О. Сердечный

АКТ

про практичне використання та впровадження
на ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон»
результатів дисертаційної роботи Діброви Олексія Сергійовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей»
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 21.06.02 - пожежна безпека

ТОВ «Науково-виробнича фірма «Адрон» є розробником хибних теплових цілей і термобаричних боеприпасів, в яких використовуються сумішеві піротехнічні та вибухові речовини. Більшість компонентів таких речовин потребує специфічних умов зберігання та використання. У зв'язку з цим отримані Дібровою О. С. результати досліджень компонентів піротехнічних нітратно-титанових сумішей (нітратів лужних і лужноземельних металів: нітратів натрію, калію, барію, стронцію та ін.) і металевих порошків (титану) в кисневмісних середовищах (повітря, суміш кисню з азотом, водяна пара та ін.) в умовах підвищених температур нагріву мають практичне значення для нашого підприємства при розробці та уточненні технічних умов на зберігання і транспортування зазначених компонентів.

Розроблені здобувачем експериментально-статистичні моделі для визначення залежності температури займання та часу горіння частинок металевих пальників у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача впроваджені на нашому підприємстві у вигляді технологічних рекомендацій з визначення критичних значень температур нагріву окиснювачів, що характеризують процеси початку їх розкладання з утворенням токсичних газоутворюючих продуктів, його інтенсифікацію в умовах пожежі в складських приміщеннях, де зберігаються порошки хімічно активних компонентів.

Другим важливим для НВФ «Адрон» результатом роботи здобувача є перспектива використання розроблених алгоритмів після відповідної їх адаптації для попередньої оцінки пожежної безпеки та визначення граничних умов застосування готових піротехнічних виробів (ХТЦ, термобаричний вміст боеприпасів) під дією аеродинамічного нагріву та змінного тиску.

Генеральний директор
ТОВ НВФ «Адрон»



Технічний директор
головний конструктор
ТОВ НВФ «Адрон»

М. Архипов
к.т.н., с.н.с.,
лауреат державної премії

С. Туренко
к.т.н., доцент,
лауреат державної премії

23.09.2020

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
«ВОГНЕБІОЗАХИСТ»

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Згідно з рішенням генерального директора

ТОВ «Вогнебіозахист»



Л.М. Зіновчук

2020 р.

АКТ

про практичне використання та впровадження
 результатів дисертаційної роботи Діброва Олексія Сергійовича

Даним актом засвідчується використання результатів дисертаційної роботи Діброва Олексія Сергійовича на тему «Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей» в роботі ТОВ «Вогнебіозахист». Результати дисертаційної роботи представляють практичну цінність для підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей.

Розглянуті в роботі Діброва О.С. нітратно-титанові суміші мають в своєму складі ушлівлені суміші з порошків металевих палих (Ti) та нітратомісних окиснювачів (нітрати лужних та лужно-земельних металів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Sr(NO}_3)_2$ та ін.). Надана база по фізико-хімічним властивостям піротехнічних сумішей має практичне значення для хіміків-технологів нашого підприємства, які використовують вказані вище компоненти і їх суміші для розробки і виготовлення різноманітних хімічних складів, а також виробів спеціального призначення, які випускаються нашим підприємством.

Розроблені Дібровим О.С. експериментально-статистичні моделі та отримані результати досліджень з впливу різних технологічних параметрів (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ушлівлення, діаметра заряду тощо) та зовнішніх умов (температури нагріву, розпального тиску тощо) на процеси загоряння та розвитку горіння сумішей є доцільним в використанні на нашому підприємстві, оскільки використання даних моделей дозволяє науково обґрунтувати збільшення в 2-3 рази термінів придатності порошковмісної хімічно активної сировини при її зберіганні з врахуванням можливих зовнішніх нагрівів.

Головний інженер

М.П. Солодовник

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Т. в. о. начальника Черкаського інституту
пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного
захисту України
кандидат технічних наук, професор,
заслужений працівник цивільного захисту
України

генерал-майор служби цивільного захисту



В. М. Гвоздь

АКТ

впровадження в навчальний процес

Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного захисту України
результатів дисертаційної роботи Діброви Олексія Сергійовича
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
21.06.02 – пожежна безпека

Комісія у складі:

голови – заступника начальника інституту з навчальної та наукової
роботи, к.т.н., професора, заслуженого працівника освіти Іншенка О.М. і

членів комісії: начальника факультету пожежної безпеки, к.т.н.
Мельника В.П., начальника факультету оперативно-рятувальних сил, к.т.н.,
доцента Маладики І.Г., начальника кафедри безпеки об'єктів будівництва та
охорони праці, к.т.н., доцента Березовського А.І., заступника начальника
кафедри пожежно-профілактичної роботи, к.т.н., доцента Хаткової Л.В.

склала даний акт про те, що результати дисертаційних досліджень
Діброви О.С. впроваджено в навчальний процес при здійсненні підготовки
фахівців для ДСНС за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього
ступеня «бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення
дисциплін «Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна
безпека об'єктів підвищеної небезпеки», «Теорія розвитку та припинення
горіння», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками»,
«Техногенна безпека об'єктів».

Використання результатів дисертаційних досліджень Діброви О.С. в
навчальному процесі створює передумови для підвищення ефективності дій
оперативно-рятувальної служби цивільного захисту у разі виникнення
надзвичайної ситуації в майбутньому.

Виводження результатів дисертаційної роботи забезпечує актуальний характер навчання, що дозволяє підвищити якість навчання здобувачів вищої освіти (курсантів, студентів, аспірантів) та відповідне використання результатів дисертаційних досліджень в галузі процесів горіння та пожежогасіння, дозволяє їм опанувати навички проведення експериментів, розрахунків основних характеристик розвитку і припинення горіння, а також математичної обробки отриманих результатів, що передбачає виконання відповідних кваліфікаційних робіт на більш високому науково-технічному рівні за відповідною спеціальністю.

Голова комісії:

Заступник начальника Інституту з
навчальної та наукової роботи,
к.т.н., професор
заслужений працівник освіти



О. М. Тимченко

Члени комісії:

Начальник факультету
пожежної безпеки,
к.т.н.



В. П. Мельник

Начальник факультету
оперативно-рятувальних сил,
к.т.н., доцент



І. Г. Маладіка

Начальник кафедри
безпеки об'єктів будівництва та
охорони праці,
к.т.н., доцент



А. І. Березовський

Заступник начальника кафедри
пожежно-профілактичної роботи,
к.пед.н., доцент



Л. В. Харкола