

ISBN 978-617-8179-00-7



9 786178 179007

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ
ПІРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ
СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ ДІЙ

О. В. Кириченко, Н. М. Козяр, В. А. Ващенко,
М. А. Куценко, Є. В. Школяр, О. О. Дядюшенко,
О. С. Діброва, М. Г. Томенко, Л. В. Маладика

О. В. Кириченко, Н. М. Козяр, В. А. Ващенко,
М. А. Куценко, Є. В. Школяр, О. О. Дядюшенко,
О. С. Діброва, М. Г. Томенко, Л. В. Маладика

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ ДІЙ

Монографія

**Державна служба України з надзвичайних ситуацій
Національний університет цивільного захисту України
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв
Чорнобиля**

**О. В. Кириченко, Н. М. Козяр, В. А. Ващенко, М. А. Куценко,
Є. В. Школяр, О. О. Дядюшенко, О. С. Діброва,
М. Г. Томенко, Л. В. Маладика**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ПОЖЕЖНОЇ
БЕЗПЕКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ В УМОВАХ
НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ
ДІЙ**

Під редакцією д.т.н., професора О. В. Кириченко

**"Пономаренко"
Черкаси**

УДК 614.841:536.46

Рецензенти:

В. В. Ковалишин, професор кафедри цивільного захисту та протимінної діяльності Львівського університету безпеки життєдіяльності, доктор технічних наук, професор;

С. В. Жартовський, головний науковий співробітник Науково-випробувального центру Інституту державного управління та наукових досліджень з цивільного захисту, доктор технічних наук, старший науковий співробітник;

Я. В. Балло, заступник начальника відділу нормативно-технічного забезпечення науково-дослідного центру протипожежного захисту Інституту державного управління та наукових досліджень з цивільного захисту, кандидат технічних наук, старший дослідник.

Кириченко О. В., Козяр Н. М., Ващенко В. А., Куценко М. А., Школяр Є. В., Дядюшенко О. О., Діброва О. С., Томенко М. Г., Маладика Л.В. **Термодинамічні основи пожежної безпеки піротехнічних виробів в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій** / Під редакцією д.т.н., професора О. В. Кириченко. *Монографія*. – Черкаси: Пономаренко Р.В., 2025. – 436 с.

В монографії викладені основні відомості про фізико-механічні і теплофізичні властивості широко використовуваних в піротехнічних сумішах металевих палих, окислювачів і добавок органічних та неорганічних речовин, широко застосовуваних в піротехнічному виробництві для отримання спеціальних запалів, які необхідні для розробки методів термодинамічного розрахунку температури і складу продуктів згорання високометалізованих піротехнічних сумішей різного призначення. Наведено результати термодинамічного аналізу і розрахунку температури продуктів згорання і вмісту в них високотемпературного конденсату і неокисленого металу для багатокомпонентних сумішей, які характеризують пожежонебезпечні властивості піротехнічних виробів в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій при їх спрацьовуванні в умовах зовнішнього нагріву: при виникненні і розвитку пожежі при зберіганні та транспортуванні; в умовах ударних теплових впливів при пострілі і польоті піротехнічних виробів, а також у зонах бойових дій та на забруднених територіях.

Для науковців і фахівців, що спеціалізуються у сфері фізики горіння і вибуху, пожежної безпеки, здобувачів вищої освіти відповідних спеціальностей, а також для всіх зацікавлених осіб.

Затверджено до друку Вченою Радою Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України (протокол № 4 від 19.12.23 р.)

ISBN 978-617-8179-00-7

© Авторський колектив, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП	7
ГЛАВА 1 ОСНОВНІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОТЕХНІЧНИХ СУМІШЕЙ	12
1.1 Основні відомості про піротехнічні суміші	12
1.2 Властивості порошкоподібних компонентів	17
1.3 Властивості сумішей порошків	23
1.4 Ущільненість порошків окислювачів	26
1.5 Ущільненість порошків металічних пальних	29
1.6 Ущільненість сумішей компонентів	33
1.7 Міцність пресованих компонентів і їх сумішей	44
1.8 Теплофізичні властивості сумішей	56
1.8.1 Теплопровідність сумішей і їх компонентів	57
1.8.2 Теплоємність сумішей	66
1.8.3 Коефіцієнт теплового розширення сумішей	67
ГЛАВА 2 НЕОБХІДНІ ВІДОМОСТІ З ТЕРМОДИНАМІКИ	73
2.1 Рівняння стану, внутрішня енергія, ентальпія та ентропія ідеального газу	74
2.2 Термодинамічні функції	77
2.3 Методи розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей з невеликими добавками металічних пальних	84
2.3.1 Формули вихідної суміші та продуктів її згорання	84
2.3.2 Рівняння збереження речовини	88
2.3.3 Умови хімічної рівноваги	90
2.3.4 Умови існування багатофазної системи	93
2.3.5 Загальна система рівнянь рівноважного складу	94
2.3.6 Чисельні методи розрахунку рівноважного складу продуктів згорання сумішей	96
2.3.7 Ентальпія, ентропія, теплоємність продуктів згорання суміші та їх	

апроксимуючі вирази	109
2.3.8 Рівняння збереження енергії	113
2.4 Методи розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей з великим вмістом металічних паливних	114
2.4.1 Розвиток методів термодинамічних розрахунків шляхом врахування фазової нерівноважності продуктів згорання	115
ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ TEMПЕРАТУРИ І СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ЗГОРАННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРАТНО-МЕТАЛІЗОВАНИХ СУМІШЕЙ	123
3.1 Температура продуктів згорання нітратно-алюмінієвих сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин	236
3.2 Загальний склад продуктів згорання нітратно-алюмінієвих сумішей, вплив співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	251
3.3 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	254
3.4 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	266
3.5 Діапазони зміни температури та складу продуктів згорання сумішей магнію з нітратом калію	277
3.6 Діапазони зміни температури та складу продуктів згорання сумішей магнію з нітратом натрію	283
3.7 Вплив добавок парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену на температуру та склад продуктів згорання сумішей магнію з нітратом натрію	288
3.8 Температура продуктів згорання сумішей магнію з нітратом стронцію та нітратом барію, вміст в них високотемпературного	198

конденсату

3.9 Температура продуктів згорання нітратно-цирконієвих сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин	302
3.10 Загальний склад продуктів згорання нітратно-цирконієвих сумішей, вплив співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	315
3.11 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-цирконієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	319
3.12 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-цирконієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	331
3.13 Температура продуктів згорання нітратно-титанових сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин	338
3.14 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-титанових сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	348
3.15 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-титанових сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску	357
3.16 Температура продуктів згорання сумішей $Mg+NaNO_3$ +парафін +NaF, $Al+NaNO_3$ +парафін +NaF, та вмісту у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів та підвищених зовнішніх тисків	369
ГЛАВА 4 ОСОБЛИВОСТІ ОРГАНІЗАЦІЇ ПОЖЕЖНОЇ ТА ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ НА ОБ'ЄКТАХ ІЗ НАЯВНІСТЮ ПРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ ТА БОЄПРПАСІВ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ ДІЙ	382
4.1 Терміни та визначення основних понять	382

4.2 Аналіз характерних пожеж на об'єктах зберігання та застосування піротехнічних виробів та боєприпасів	388
4.3 Вимоги щодо забезпечення пожежної безпеки на об'єктах із наявністю піротехнічних виробів та боєприпасів	399
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	421

ВСТУП

Сьогодні піротехнічні вироби на основі нітратно-металічних сумішей (НМС), що являють собою ущільнені суміші з порошків металічних палих (алюмінію, магнію, титана, цирконію та ін.) та окислювачів (нітратів лужних та лужноземельних металів: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) з добавками органічних та неорганічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену та ін.), широко використовуються у різних галузях промислового виробництва та військової техніки (спалахувальні суміші для освітлювальних та сигнальних патронів та снарядів, трасерів, ІЧ-засобів теплового захисту різних об'єктів, а також гальмівні суміші у артилерійських та бомбових дистанційних трубах, елементи ракетно-космічної техніки тощо) [6, 7, 9 – 12, 14, 18 – 22, 28, 31, 32, 35 – 39, 41 – 55, 62, 66, 67, 80, 82, 84 – 86, 92, 95, 98 – 100]. При вимушеному спрацьовуванні вказаних виробів в умовах різних зовнішніх термовпливів (наприклад, в умовах надзвичайних ситуацій та військових дій при пожежі у складських приміщеннях, де вони зберігаються або при транспортуванні в умовах інтенсивного конвективного нагріву, а також при запусках в умовах пострілу та польоту у зонах бойових дій коли вироби піддаються короточасним ударним тепловим впливам зовнішнього надзвукового потоку повітря (швидкість потоку до $2 \cdot 10^3$ м/с)) відбувається руйнування їх металічних корпусів, що супроводжується проявом різних чинників пожежі (полум'я, або високотемпературний струмінь продуктів згорання, дисперговані продукти (осколки металевих корпусів, розжарені частини зарядів сумішей, іскри тощо)), які можуть призводити до руйнування навколишніх об'єктів, людських жертв та завдання значних матеріальних збитків (рис. 1).

У багатьох випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування піротехнічних виробів мали катастрофічні наслідки, оскільки практично

непереборні складності виникали при гасінні зарядів сумішей, що спалахнули, внаслідок того, що процес їх горіння здійснюється за рахунок власного окиснювача без участі кисню навколишнього повітря, а температури продуктів згоряння вельми високі (Йорданія, 2017 р.; Німеччина, 2018 р.; Ліван, 2020 р.; Україна, 2021 р. та ін.).

Із початком повномасштабного вторгнення в Україну (з 24 лютого 2022 року) виникла також серйозна проблема, яка пов'язана з забрудненням території нашої держави вибухонебезпечними предметами (касетні боєприпаси, мінні загородження, піротехнічні боєприпаси, що не розірвалися та ін.), які у великих кількостях були розкидані окупаційними російськими військами по наших містах та селах та являють реальну загрозу мирному населенню, особливо в умовах термічних впливів (при інтенсивному нагріві, різких змінах кліматичних умов та ін.).

До забруднених територій відносяться деокуповані райони, території, які перебувають під окупацією, де ведуться або велися бойові дії, а також території, що перебувають під обстрілами. При цьому пожежі, що виникають в зонах постійних обстрілів, можуть бути окремими, суцільними (включаючи вогневі шторми) та у завалах, що призводять до передачі тепла випромінюванням, теплопровідністю, конвекцією та ін., що впливає на людей та навколишні предмети.

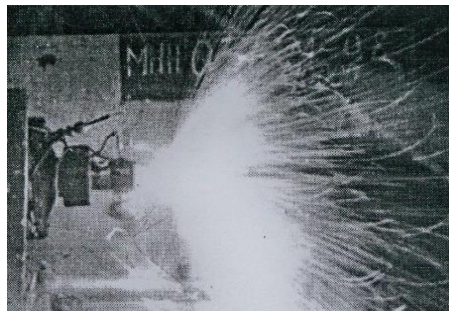
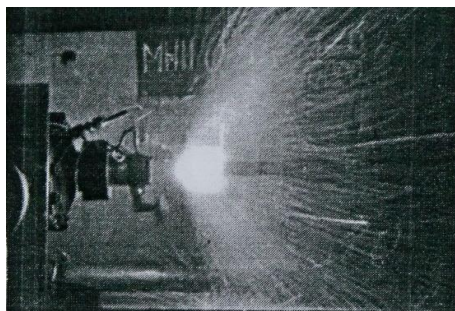
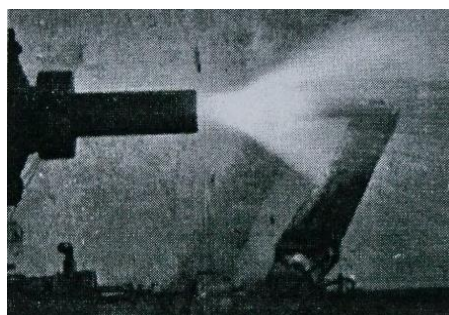
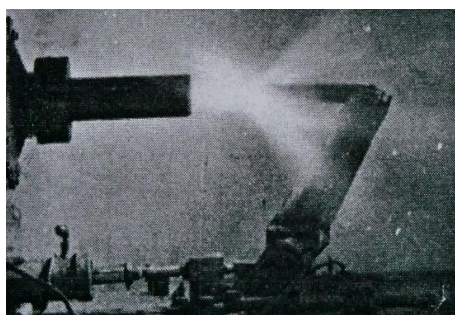
За останні десятиліття в Україні понад два десятки разів вибухали склади боєприпасів з наявністю піротехнічних виробів. Шкоду, задану обороноздатності країни важко оцінити, матеріальні збитки обраховуються мільярдами гривень. Значних руйнувань зазнала інфраструктура та житловий фонд, загинули й зазнали серйозних травм військовослужбовці та цивільні люди.

Згідно з даними відкритих джерел інформації з початком широкомасштабного вторгнення російських військ на території України територія України забруднена вибухонебезпечними предметами, зокрема

піротехнічними боєприпасами, що потребує проведення заходів гуманітарного розмінування. Так, потребують очищення від мін та інших вибухонебезпечних предметів акваторій річок, водойм та водосховищ України, прибережних акваторій Азовського та Чорного морів, гідротехнічних споруд та морських портів. До забруднених територій відносяться також деокуповані райони, території, що перебувають під окупацією, райони, де відсутні або велися бойові дії в минулому, а також території, що перебувають під постійними обстрілами.

Наведені приклади вказують на те, що не вирішено ряд питань забезпечення пожежовибухобезпеки на об'єктах з наявністю піротехнічних виробів, при їх транспортуванні та в умовах штатного застосування. Головна причина такого стану полягає в тому, що існуюча нормативна база вимог пожежної безпеки [23 – 25, 92] неповною мірою забезпечує контроль якості таких виробів у вказаних умовах, недостатньо уваги приділяється науковим дослідженням процесів горіння НМС. При цьому результати практичного використання різних піротехнічних сумішей [7, 8, 11, 18 – 21, 28, 36, 37, 41, 43, 45, 49, 50, 83, 93 – 95] показують, що до найбільш важливих властивостей сумішей при вимушеному спрацьовуванні виробів відносяться високі температури продуктів згорання (до 3000...4000 К) та вміст у них високотемпературних конденсованих продуктів (конденсату), які розлітаються з великими швидкостями у різні боки, надаючи тепловий та силовий вплив на оточуючі об'єкти. При цьому особливий інтерес представляє вміст неокисленого металу в конденсаті, впливаючи на який можна регулювати температуру продуктів згорання, тобто вихідну піротехнічну суміш можна зробити більш або менш пожежонебезпечною для оточуючих об'єктів, враховуючи вимоги до її енергетичних можливостей. Тому важливо вміти прогнозувати можливі значення температури продуктів згорання та вмісту в них високотемпературного

конденсату, включаючи неокислений метал, для розглядуваного класу піротехнічних сумішей залежно від керованих технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окислювача (α), вмісту у вихідній суміші добавки органічної та неорганічної речовини) при різних зовнішніх умовах. При цьому високі температури горіння НМС та хімічна активність продуктів згорання утруднюють безпосереднє вимірювання вказаних вище параметрів. Тому для прогнозування можливих діапазонів зміни температури та складу продуктів згорання різних систем з вмістом в них металічних палив (наприклад, твердих металізованих ракетних палив тощо) широко використовуються методи термодинамічних розрахунків [2, 3, 5, 26, 27, 33, 88, 89, 96, 101]. Однак безпосереднє застосування вказаних розрахункових методів до розглядуваних НМС [8, 11, 13, 15, 34, 78, 95] натрапляє на певні складнощі, які в першу чергу, пов'язані з тим, що піротехнічні суміші відрізняються від твердих палив високим вмістом металічного пального (до 60...70 %), що призводить до суттєвої фазової нерівноважності продуктів згорання. Для підвищення точності та достовірності результатів цей факт необхідно враховувати при вдосконаленні існуючих методів термодинамічних розрахунків.



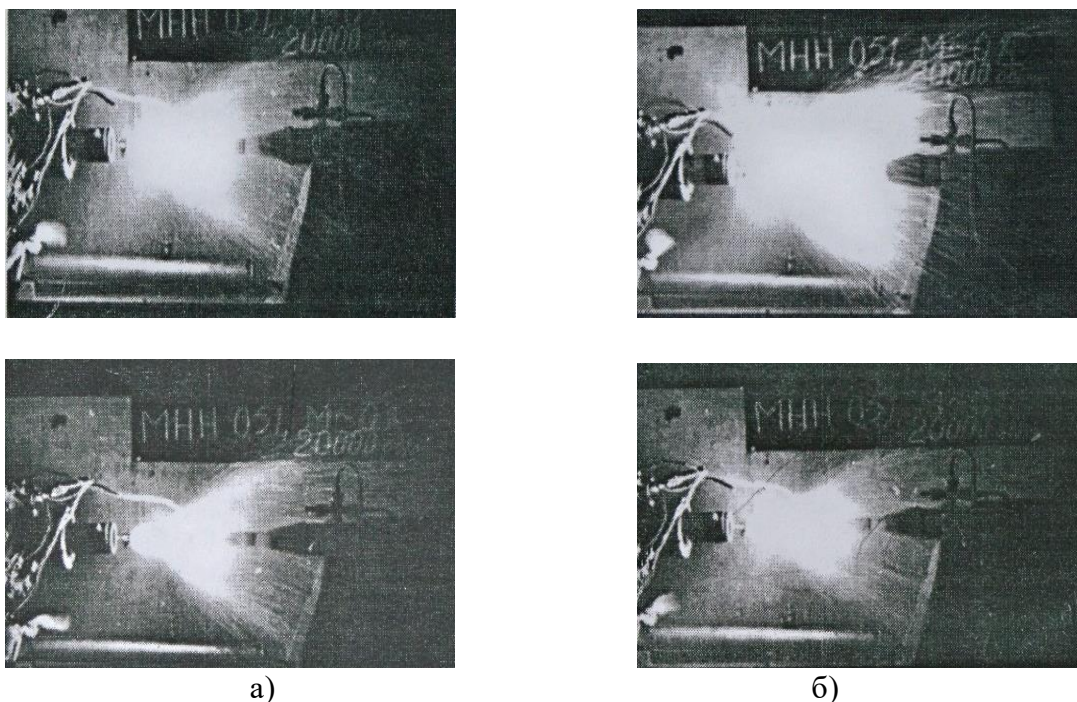


Рисунок 1 – Кінокадри зйомки різних випадків вимушеного спрацьовування піротехнічних виробів на основі розглядуваних НМС при зовнішніх теплових впливах (зйомка здійснювалася за допомогою кінокамери “Конвас-автомат” зі швидкістю 30 кадр/с): а) – НМС з надлишком металічного пального (коефіцієнт надлишку окислювача $\alpha < 1$); б) – НМС з надлишком окислювача (коефіцієнт надлишку окислювача $\alpha > 1$).

В даній монографії спочатку наводяться систематизовані відомості з основних фізико-механічних та теплофізичних властивостей [1, 4, 11, 16, 18, 29, 30, 52, 53, 70 – 76, 79, 81, 83, 87, 90, 91, 93 – 95, 97], які необхідні для загального уявлення про металізовані суміші, що використовуються у піротехніці, а також для розробки методів термодинамічного розрахунку температури та складу продуктів згорання високометалізованих піротехнічних сумішей різного призначення [17, 18, 40, 56 – 65, 68, 69, 82].

ГЛАВА 1. ОСНОВНІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІРОТЕХНІЧНИХ СУМІШЕЙ

1.1 Основні відомості про піротехнічні суміші

На відміну від сумішевих твердих палив, в яких як пальне застосовується, головним чином, органічне пальне, а метал вводиться як добавка для підвищення енергетичних характеристик (питомого імпульсу, тяги), для піротехнічних сумішей (ПС) характерний високий вміст металевих палих.

Окислювачами в ПС служать, як правило, порошкоподібні нітрати. Металічні пальні (алюміній, титан, цирконій, магній, алюмінієво-магнієві сплави, і ін.) застосовуються виключно в порошкоподібному вигляді.

Заряди з ПС одержують різними видами ущільнюючого формування, головним чином, пресуванням. У ряді випадків знаходять застосування також порошкоподібні ПС (наприклад, для отримання короточасних спалахів) і рідков'язкі ПС (запалювальні суміші). Найтиповішими є, проте, пресовані ПС, які розглянуті нижче. Суміші, що містять окислювальні елементи (наприклад, кисень, фтор, хлор) в кількості, що забезпечує повне окислення всіх горючих елементів, носять назву стехіометричних. Кількісно ступінь відхилення даної суміші від суміші стехіометричного складу надалі характеризуватимемо коефіцієнтом надлишку окислювача α .

Коефіцієнт надлишку окислювача α для двокомпонентної суміші метал + окислювач визначається із співвідношення:

$$\alpha = \frac{\xi_{OK} / \xi_{П}}{(\xi_{OK} / \xi_{П})_{ст}}, \quad (1.1)$$

де ξ_{OK} , $\xi_{П}$ – масовий вміст окислювача і металу в даній суміші; індекс “ст” позначає стехіометричне співвідношення компонентів. При цьому значення $\alpha < 1$ відповідають Perezбагаченню суміші горючим компонентом; при $\alpha = 1$ суміш стехіометрична; при $\alpha > 1$ суміш містить окислювач в надлишку.

Однією з найважливіших характеристик процесу горіння ПС є швидкість горіння, яку звичайно характеризують лінійною швидкістю горіння u (м/с).

При цьому лінійна швидкість горіння ПС, що газифікується, при атмосферному тиску звичайно лежить в межах $0,5 \cdot 10^{-3} \dots 2,5 \cdot 10^{-2}$ м/с; при підвищених температурах (наприклад, при $T_0 = 873$ К) і тисках (наприклад, при $P = 10$ МПа) вона може для деяких сумішей досягати 0,2 м/с.

Дисперсність компонентів суміші – важлива характеристика, що в сильному ступені впливає на швидкість горіння, фізико-механічні і інші характеристики ПС. З дисперсністю пов'язана також важливі властивості порошкоподібних компонентів як, наприклад, адсорбційна здатність, швидкість взаємодії в гетерогенних хімічних реакціях тощо. Тому дисперсність компонентів, з одного боку, є важливою характеристикою порошків, а з іншою – особливим фізико-хімічним параметром, за допомогою якого у ряді випадків можна ефективно регулювати процес горіння ПС.

В промисловості прийнято характеризувати дисперсність компоненту максимальним розміром фракції (прохід через сито певного розміру в мікрометрах, позначається знаком мінус) і мінімальним розміром (залишок на ситі певного розміру в мікрометрах, позначається знаком плюс). Наприклад, ситова фракція $(- 0, 400 + 0,140)$ позначає порошок, що пройшов через сито з коміркою 400 мкм і що залишився на ситі з коміркою 140 мкм.

Ситовим розміром називається середнє арифметичне між розмірами комірок сита, за допомогою яких отримана дана фракція (в прикладі, що розглядається, ситовий розмір рівний 270 мкм).

Найважливішими вимогами, що пред'являються до ПС, є високі значення фізико-механічних характеристик, головним чином густини і

міцності, які забезпечують надійне функціонування виробу в експлуатаційних умовах. Від густини ПС істотним чином залежать швидкість його горіння, стабільність горіння, а також чутливість до теплового імпульсу.

Пресованість ПС і їх компонентів є найважливішою технологічною характеристикою. Пресованість визначається, з одного боку, здібністю до обжимання в процесі пресування (ущільненістю), а з іншою – здібністю до збереження форми після пресування – формованістю.

Ущільненість характеризується тиском, необхідним для отримання заданої густини спресованого виробу. Ущільненість залежить головним чином від міцнісних характеристик порошкоподібного матеріалу і у меншій мірі – від розмірів і форми частинок. Металізовані суміші ущільнюються різним чином. Ступінь ущільнення ПС характеризується коефіцієнтом ущільнення K_Y :

$$K_Y = \frac{\rho_c}{\rho_{max}}; \quad \rho \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\rho_{i_{max}}}}, \quad (1.2)$$

де ρ_c – практично досягнута густина суміші; ρ_{max} – гранична густина суміші; $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ – густина компонентів суміші; $a, b, \dots, n$ – масовий вміст цих компонентів в суміші у %.

Для більшості пресованих ПС коефіцієнт ущільнення лежить в межах 0,85...0,98. Залежно від властивостей суміші, наприклад, коефіцієнт $K_Y = 0,85$ може бути отриманий при тисках пресування від 130 МПа до 525 МПа. За рахунок підвищення тиску пресування взагалі не представляється можливим отримати для ряду ПС коефіцієнт ущільнення вище 0,96.

Найбільш широко для оцінки ущільненості ПС використовується побудова діаграми пресування – залежності густини спресованого виробу від тиску пресування. Показником, що характеризує формованість, є перш за все міцність спресованого виробу.

При пресуванні звичайним, “глухим” способом спостерігається нерівномірність густини заряду – у верхніх шарах має місце перепресування, в нижніх – недостатня густина суміші. Причиною цього служить, головним чином, зовнішнє тертя порошку на стіні матриці. З метою досягнення рівномірності густини за об’ємом виробу застосовується ряд інших методів пресування – двостороннє, порційне, секторно-порційне, гідростатичне і тощо. Для формоутворення ПС застосовуються також шнекування і вальцювання.

В процесі пресування частинки порошкоподібної речовини, засипані в прес-форму, розподіляються в ній хаотично і між ними можливе утворення пусток, обумовлених “арочним” ефектом. Така структура неміцна і під дією зовнішнього тиску, що прикладається, вона руйнується в результаті ковзання частинок і більш компактного укладання суміші. По мірі ущільнення порожнини зникають, а швидкість ущільнення сповільнюється. Густина суміші, відповідна цьому моменту, близька до густини утруски. Подальше підвищення густини можливе за рахунок деформації частинок і спресованого виробу в цілому. Тому крива залежності густини спресованого виробу від тиску пресування має характерні ділянки, обумовлені стадіями пресування.

Ці стадії наступні: зближення і ущільнення частинок без їх деформації, крихка і пружна деформації частинок, пластична деформація частинок, пружне стиснення спресованих виробів. На практиці може відбуватися часткове поєднання деяких стадій пресування. Пластична деформація частинок супроводжується їх зчепленням і у випадку металевих частинок схоплюванням (холодним зварюванням). Наявність на поверхні частинок оксидних плівок перешкоджає процесу схоплювання.

Дія тиску в камері згорання, інерційних навантажень у момент старту або пострілу, термічні напруги обумовлюють необхідність високих

міцнісних характеристик зарядів з ПС. Так, при транспортуванні і навантажувально-розвантажувальних роботах протягом трьохлітньої експлуатації заряд з ПС може отримати до $5 \cdot 10^8$ циклічних навантажень різної частоти і амплітуди.

Спалахні ПС, знаходячись в корпусі запальника РДТП, при транспортуванні вдаряються між собою і стінами корпусу. В початковий момент дії запальника вони піддаються динамічним навантаженням при зростанні тиску і дії сусідніх елементів. В цих умовах вони повинні протистояти виникаючим напругам, зберігати фізичну суцільність форми і розмірів, забезпечуючи заданий закон горіння в часі.

Заряди з ПС, що вистрілюються із стовбурних систем, піддаються дії порохових газів в стовбурі, осьових перевантажень і відцентрових навантажень унаслідок обертання снаряда з високими кутовими швидкостями, при цьому у польоті крім осьових і відцентрових перевантажень вони у ряді випадків піддаються силовій дії набігаючого потоку.

Характер горіння ПС в значній мірі визначається їх теплофізичними властивостями (коефіцієнтами теплопровідності і температуропровідності, питомою теплоємністю, коефіцієнтами об'ємного і лінійного розширення). Так, наприклад, коефіцієнт теплопровідності і питома теплоємність ПС істотно впливають на розподіл температур в прогрітому шарі к-фази при горінні.

З другого боку, теплофізичні властивості в значній мірі впливають на надійність функціонування зарядів з ПС і стабільність характеристик їх горіння, що пов'язано з можливістю руйнування зарядів або відшаровуванням бронювання внаслідок температурних напруг, які виникають при зміні температури навколишнього середовища, а також при тепловому ударі у момент запалювання, неізотропністю теплофізичних властивостей сумішей, що призводить до формування

неодновимірної поверхні горіння, збільшення температури заряду внаслідок аеродинамічного нагріву.

Окрім цього, знання теплофізичних характеристик ПС необхідне для побудови фізичних і математичних моделей процесів їх горіння.

1.2 Властивості порошкоподібних компонентів

В умовах виробництва ПС важливе значення мають гравіметричні (насипна густина, густина утруски), гранулометричні (дисперсність, питома поверхня) характеристики порошків, а також їх текучість.

Насипна густина ρ_n є масою одиничного об'єму вільно насипаного порошку і залежить як від густини речовини ρ_v , так і від густини укладання його частинок. Наявність дрібних фракцій, з одного боку, підвищує кількість пір і, отже, знижує насипну густину, а з іншого – дрібні частинки, заповнюючи проміжки між крупними, сприяють збільшенню насипної густини. Переважання того або іншого процесу залежить від форми частинок і гранулометричного складу, що відображає розподіл частинок за розмірами.

Визначення насипної густини проводиться волюмометром, побудованим на принципі зважування місткості заданого об'єму, заповненої порошком.

Відносна насипна густина $\bar{\rho}_n$ порошкоподібного продукту визначається з співвідношення

$$\bar{\rho}_n = \frac{\rho_n}{\rho_v}. \quad (1.3)$$

Для суміші порошків різних речовин

$$\bar{\rho}_n = \frac{\rho_n}{\rho_{max}}, \quad (1.4)$$

де

$$\rho \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\rho_{i_{max}}}}. \quad (1.5)$$

Тут a_i – масова частка i -го компонента в % ; ρ_i – густина i -го компонента.

Густина утруски $\rho_{утр}$ визначається шляхом утруски певного навішування порошку до постійного об'єму в мензурці з поділками і безпосереднім вимірюванням об'єму. Утруска проводиться уручну або за допомогою вібраторів.

Густина утруски більше насипної густини за рахунок кращого укладання частинок. Відносна густина утруски $\bar{\rho}_{утр}$ визначається із співвідношення

$$\bar{\rho}_{утр} = \frac{\rho_{утр}}{\rho_{мах}} \quad (1.6)$$

Розподіл частинок за розмірами, характерний розмір фракції, питома поверхня $S_{пит}$ визначаються відомими методами.

Текучість – характеристика внутрішнього тертя частинок порошку, залежна від гранулометричного складу, форми частинок, стану їх поверхні. Текучість визначається за допомогою конусної воронки з отвором, що калібрується, і виражається масою або об'ємом порошку, який витікає з воронки в одиницю часу.

Як правило, гравіметричні характеристики фракцій окислювачів відрізняються від гравіметричних характеристик тих же фракцій, отриманих подрібненням більш крупних частинок початкового компоненту. Згідно експериментальних даних, насипна густина і густина утруски крупних фракцій більшості окислювачів, отриманих при повторному подрібненні, вище, ніж у вихідного порошку. Із зменшенням розміру частинок гравіметричні характеристики однакових фракцій вихідних і подрібнених компонентів вирівнюються, потім вони стають вищими у фракцій вихідних порошків (табл. 1.1). Найбільш чітко це спостерігається у перхлорату калію. Різниця між насипною густиною і густиною утруски збільшується із зменшенням розміру частинок; при цьому вона має найбільше значення у компонентів з якнайменшою насипною густиною (особливо у нітрату стронцію).

У неподрібнених KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ із зменшенням розміру частинок насипна густина зростає, а потім зменшується. У подрібненого KNO_3 ця закономірність зберігається.

У подрібнених NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ із зменшенням розміру частинок насипна густина тільки зменшується. Насипна густина магнієвого порошку із зменшенням розміру частинок зростає, сплавів АМ, алюмінію, титана – падає.

Текучість порошків-компонентів ПС звичайно зменшується із зменшенням розміру частинок. Виняток становлять неподрібнені NaNO_3 та $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

За зниженням текучості компоненти можуть бути розташовані у ряд: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Низьку текучість мають порошки магнію та титана.

Фракційний аналіз порошкових матеріалів свідчить про те, що фракції, отримані шляхом подрібнення крупних частинок, зазвичай характеризуються зниженою текучістю в порівнянні з аналогічними фракціями, виділеними шляхом розсівання вихідного матеріалу. Такий ефект зумовлений, зокрема, нерівномірністю форми та підвищеною шорсткістю поверхні частинок, що утворюються при механічному руйнуванні.

Крім того, питомою особливістю фракцій порошків, одержаних подрібненням, є значно більша питома поверхня, ніж у відповідних фракцій, відібраних безпосередньо з вихідного порошку. Це зумовлює підвищену реакційну здатність таких матеріалів, що може мати критичне значення в процесах, пов'язаних із сорбцією, змішуванням або агрегацією.

Таблиця 1.1 – Характеристики порошкоподібних компонентів ПС

мп он ен	Розмір частинок, мкм	$\bar{\rho}_n$	$\bar{\rho}_{\text{утр}}$	$\bar{\rho}_{\text{утр}} - \bar{\rho}_n$	Текучість, $10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$	$S_{\text{пит}}$, 10^3

	d_{max}	d_{min}	d_{cp}					м ² /кг (за Дерягіним)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaNO ₃ (вихідн.)	500	280	390	0,490	0,450	0,040	11,6	0,016
	280	160	220	0,532	0,552	0,020	12,9	0,017
	160	125	142,5	0,526	0,568	0,042	12,3	0,0148
	125	112	117,5	0,513	0,566	0,053	11,08	0,0234
	112	100	106	0,492	0,552	0,060	9,09	0,0256
	100	0	50	0,404	0,476	0,072	4,5	0,0365
NaNO ₃ (подрібн.)	280	160	220	0,525	0,564	0,039	13,1	0,026
	160	125	142,5	0,500	0,549	0,049	11,08	0,032
	125	110	117,5	0,480	0,534	0,054	8,91	0,029
	112	100	106	0,484	0,531	0,049	7,45	0,030
	100	0	50	0,311	0,366	0,055	–	0,048
Ba(NO ₃) ₂ (подрібн.)	280	160	220	0,520	0,562	0,042	13,6	0,00755
	160	125	142,5	0,532	0,561	0,029	14,2	0,00987
	125	110	117,5	0,530	0,562	0,032	14,2	0,00796
	112	100	106	0,524	0,564	0,042	13,6	0,0115
	100	0	50	0,526	0,500	0,064	11,56	0,0309
Ba(NO ₃) ₂ (подрібн.)	280	160	220	0,542	0,578	0,036	13,1	0,00658
	160	125	142,5	0,540	0,582	0,042	11,08	0,00681
	125	112	117,5	0,529	0,582	0,052	8,91	0,00707
	112	100	106	0,524	0,578	0,056	7,45	0,00765
	100	0	50	0,363	0,492	0,129	–	0,0237
KNO ₃ (подрібн.)	500	280	390	0,486	0,511	0,025	12,23	0,0199
	280	160	220	0,516	0,522	0,036	11,09	0,0292
	160	125	142,5	0,537	0,576	0,039	6,36	0,0309
	125	110	117,5	0,553	0,596	0,043	5,30	0,0301
	112	100	106	0,539	0,496	0,057	–	0,0288
	100	0	50	0,501	0,571	0,070	–	0,0267
Sr(NO ₃) ₂ (вихідн.)	500	280	390	0,502	0,546	0,044	6,15	0,0071
	280	160	220	0,499	0,544	0,045	–	0,00849
	160	125	142,5	0,422	0,551	0,129	–	0,00918
	125	112	117,5	0,393	0,531	0,138	–	0,00947
	112	100	106	0,372	0,509	0,137	–	0,0104
	100	0	50	0,331	0,487	0,158	–	0,0123
Sr(NO ₃) ₂ (подрібн.)	280	160	220	0,520	0,563	0,049	8,62	0,00925
	160	125	142,5	0,497	0,559	0,069	3,59	0,0108
	125	112	117,5	0,423	0,524	0,101	–	0,00985
	112	100	106	0,383	0,503	0,121	–	0,0113
	100	0	50	0,286	0,493	0,207	–	0,0131
Алюміній (порошок)	317	255	286	0,420	0,452	0,032	9,25	0,0425
	62	50	56	0,388	0,449	0,061	6,2*	0,121

Магній (порошок)	420	311	365,5	0,255	0,285	0,030	4,1*	0,048
	140	100	120	0,309	0,354	0,045	6,5*	0,144
	71	62	66,5	0,339	0,377	0,038	4,1*	0,166
МПФ – 1	–	–	305	0,20	0,24	0,06	11,5	0,049
МПФ – 2	–	–	182	0,26	0,30	0,04	6,4	0,095
МПФ – 3	–	–	135	0,28	0,32	0,04	6,2	0,120
МПФ – 4	–	–	74,5	0,30	0,35	0,05	4,2	0,148
Магній сферичний	–	–	107,7	0,6	0,66	0,06	12,5	–
Сплав Al – Mg	630	500	565	0,462	0,494	0,032	9,5	–
	500	448	474	0,461	0,492	0,031	9,5	–
	71	63	67	0,380	0,442	0,062	7,0	–
ПАМ – 1	–	–	–	–	–	–	–	0,013
ПАМ – 2	–	–	227	0,46	0,50	0,04	5,2	0,018
ПАМ – 3	–	–	–	–	–	–	–	0,031
ПАМ – 4	–	–	35,8	0,39	0,49	0,10	18,1*	0,130

Титан 19	—	—	—	0,218	0,302	0,084	—	0,0498
Титан 20	—	—	—	0,215	0,287	0,072	—	0,0540

Примітка: Течія порошоків, відзначених зірочкою, відбувається тільки при легкому постукуванні по воронці.

Залежність питомої поверхні порошоків від середнього діаметра звичайно відрізняється від розрахункової, отриманої при припущенні про сферичну форму частинок.

Частинки матеріалів різної дисперсності формою і станом поверхні значно відрізняються один від одного. Відмінності визначаються головним чином методом отримання частинок. За винятком нітрату натрію, крупні фракції частинок всіх окислювачів мають неправильну форму, що у ряді випадків наближається до дендритної (наприклад, KNO_3). При цьому крупні фракції включають значну кількість конгломератів, утворених з більш дрібних частинок.

Із зменшенням розміру частинок окислювачів форма спрощується, значення довжини і ширини частинок зближуються.

Внутрішнє тертя і питома поверхня знаходиться в прямому зв'язку з формою частинок. Частинки з великою кількістю виступів, відгалужень з викривленими гострими гранями, мають низьку текучість.

Закруглені частинки NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ мають більш високу текучість, частинки з розвинутою поверхнею таких компонентів, як KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ мають меншу текучість.

При розвинутій поверхні насипна густина порошоків має мінімальні значення, а різниця між густиною утруски і насипною густиною максимальна.

Наявність в крупних фракціях солей-окислювачів конгломератів обумовлена останньою стадією отримання солей – сушкою при підвищеній температурі кристалічної маси, отриманої з маточного розчину на фільтрах.

Фракції порошоків, форма частинок яких наближається до сферичної, мають максимальну насипну густину.

1.3 Властивості сумішей порошоків

Змішуванням фракцій порошоків різної дисперсності можна добитися у ряді випадків істотного підвищення насипної густини суміші, яка може бути вище за густину окремо взятих фракцій. Підвищення густини відбувається за рахунок більш щільного укладання, при якому дрібні частинки розташовуються в проміжках між крупними, зменшуючи пористість суміші.

Результати експериментів з визначення насипної густини сумішей фракцій як одного компонента, так і різних компонентів, показали наступне.

При змішуванні окремо NaNO_3 та $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, фракції яких трохи відрізняються по гранулометричних характеристиках, відносна насипна густина змінюється майже прямо пропорційно вмісту фракцій.

Підвищення відносної насипної густини суміші в порівнянні з густиною вихідних компонентів на кривій відносна насипна густина – вміст компонента спостерігається при перемішуванні найкрупнішої і найдрібнішої фракцій: (- 500 + 280) мкм та (-100 мкм) – для нітрату натрію; (- 280 + 160) мкм та (-100 мкм) – для нітрату барію.

Положення максимуму відповідає для цих порошоків вмісту 40 % вторинної (більш дрібної фракції).

При змішуванні порошку АМ фракцій (- 355 + 250) мкм та (- 250 + 180) мкм зі всіма вторинними фракціями цього ж продукту відносна

насипна густина підвищується до значень більш високих, ніж насипна густина окремої фракції. Положення максимуму відносної насипної густини відповідає також 40 % вмісту вторинної фракції.

Змішування окремих фракцій магнієвого порошку призводить до максимального підвищення відносної насипної густини при використанні в якості первинної фракції порошку (- 355 + 250) мкм, а вторинної – (- 100 + 45) мкм або (- 45 мкм). Положення максимуму відповідає 60 % вмісту вторинної фракції.

В сумішах NaNO_3 із сплавом АМ у ряді випадків досягається підвищення відносної насипної густини (рис. 1.1), при цьому максимумами відповідають вмісту 30 % магнію і 50...70 % порошку АМ.

При змішуванні компонентів з частинками, достатньо відмінними за розмірами, частинки первинної фракції утворюють просторовий каркас, в порожнинах якого розміщуються частинки вторинної фракції. При невеликому вмісті вторинної фракції структура каркаса не змінюється. При збільшенні вмісту фракції проміжки між крупними частинками заповнюються до певної межі, відповідної значенню максимуму відносної насипної густини. Потім частинки первинного каркаса розсовуються, а роль каркаса приймають на себе частинки вторинної фракції.

Якщо розмір частинок вторинної фракції більше розміру проміжків, то введення вторинної фракції призводить до зміни первинного каркаса.

Експериментальні значення співвідношення середніх діаметрів фракцій, при яких досягається розміщення дрібних частинок в порожнинах між крупними і підвищення насипної густини, наведені в табл. 1.2.

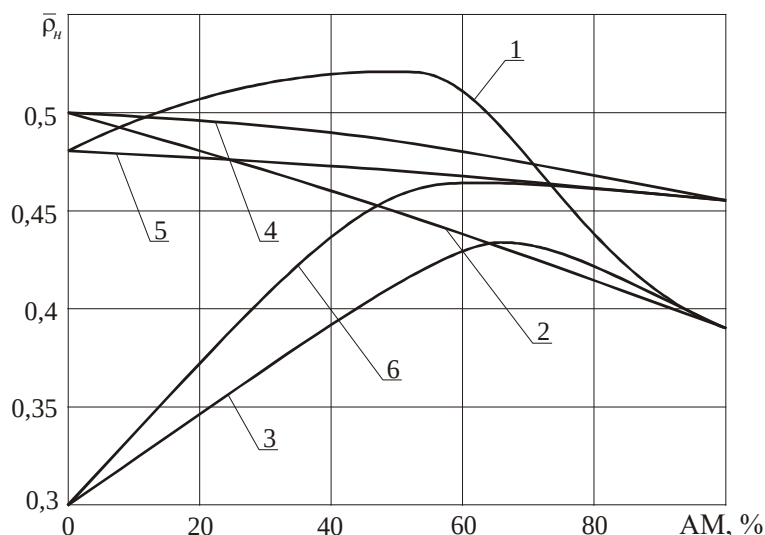


Рисунок 1.1 – Залежність відносної насипної густини $\bar{\rho}_n$ сумішей NaNO_3 – сплав АМ від співвідношення компонентів: 1 – NaNO_3 (- 500 + 280) мкм – ПАМ – 4; 2 – NaNO_3 (- 280 + 150) мкм – ПАМ – 4; 3 – NaNO_3 (- 100 мкм) – ПАМ – 4; 4 – NaNO_3 (- 280 + 150) мкм – ПАМ – 2; 5 – NaNO_3 (- 500 + 280) мкм – ПАМ – 2; 6 – NaNO_3 (- 100 мкм) – ПАМ – 2.

Таблиця 1.2 – Співвідношення середніх діаметрів первинної і вторинної фракцій, що забезпечує підвищення насипної густини суміші

Компонент первинної фракції	Компонент вторинної фракції	$\frac{d_{cp1}}{d_{cp2}}$
Нітрат натрію	Нітрат натрію	>7,4
Нітрат барію	Нітрат барію	>4,4
Порошок сплаву АМ	Порошок сплаву АМ	>3,5
Нітрат натрію	Порошок сплаву АМ	>2,0
Порошок сплаву АМ	Нітрат натрію	>2,0
Магнієвий порошок	Магнієвий порошок	>4,2
Нітрат натрію	Магнієвий порошок	>4,5

Введення в сухі суміші рідких неорганічних добавок типу індустриального масла (в малих кількостях) призводить до збільшення сил зчеплення між частинками і зменшення відносної насипної густини суміші. При цьому частинки покриваються вельми тонкою рідкою плівкою. Введення більш в'язких добавок, що полімеризуються типу тіоколу в кількостях, відповідних реальному вмісту в пресованих ПС (10...15 %), викликає утворення конгломератів, міцність яких

підвищується із збільшенням ступеня полімеризації. Це викликає істотне погіршення густини укладання і зниження насипної густини суміші.

Після полімеризації органічної складової і грануляції суміш є сукупністю конгломератів, розмір яких у 3...4 рази більше вихідних частинок порошку. При додаванні в таку суміш (яка може розглядатися як первинна фракція) сухого порошкоподібного компоненту з більш дрібними частинками закономірності укладання будуть відмінні від закономірностей укладання частинок сухих компонентів.

Таким чином, вже на стадії змішення частинки компонентів розподіляються в суміші відповідно до їх складу, форми, розмірів, присутності добавок.

1.4 Ущільненість порошків окислювачів

Експериментальні дослідження процесу пресування неорганічних окислювачів показують, що їх найбільш інтенсивне ущільнення відбувається при тиску $\sim 2 \cdot 10^8$ Па, при подальшому збільшенні тиску процес ущільнення сповільнюється. Згідно експериментальним даним, в порядку зменшення ущільненості металічні нітрати можуть бути розміщені у наступний ряд: $\text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Залежність відносної густини $\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_s}$ від тиску пресування показана на рис. 1.2.

Було встановлено, що ущільненість KNO_3 вище, ніж $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а при високому тиску близька до неї (рис. 1.3).

Із зміною розміру частинок окислювачів їх ущільненість змінюється (рис. 1.4, 1.5).

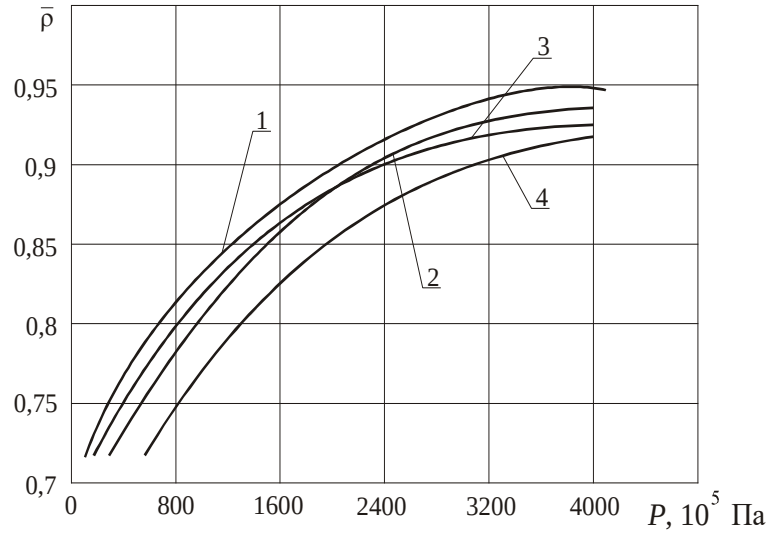


Рисунок 1.2 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ окислювачів від тиску пресування: 1 – NaNO_3 ; 2 – KNO_3 ; 3 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

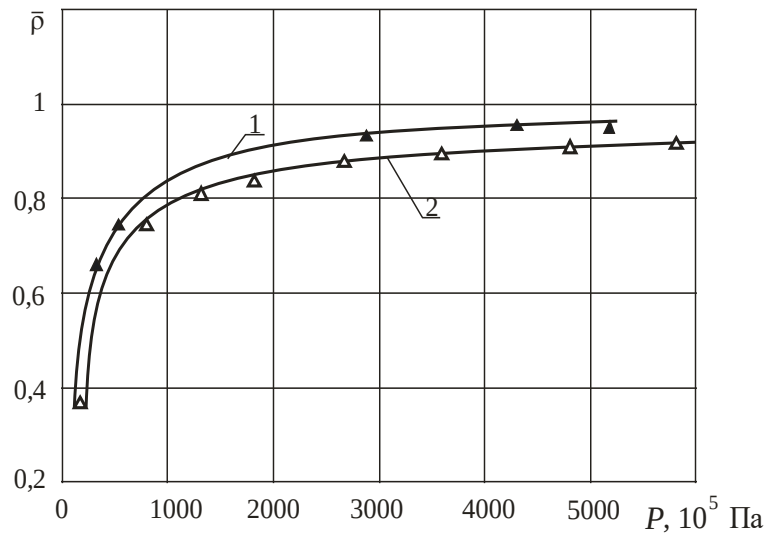


Рисунок 1.3 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ від тиску пресування P : 1 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, діаметр зразка $d = 9,9 \cdot 10^{-3}$ м, остаточна висота $h = 1,29 \cdot 10^{-2}$ м; 2 – KNO_3 , $d = 9,8 \cdot 10^{-3}$ м, $h = 1,51 \cdot 10^{-2}$ м.

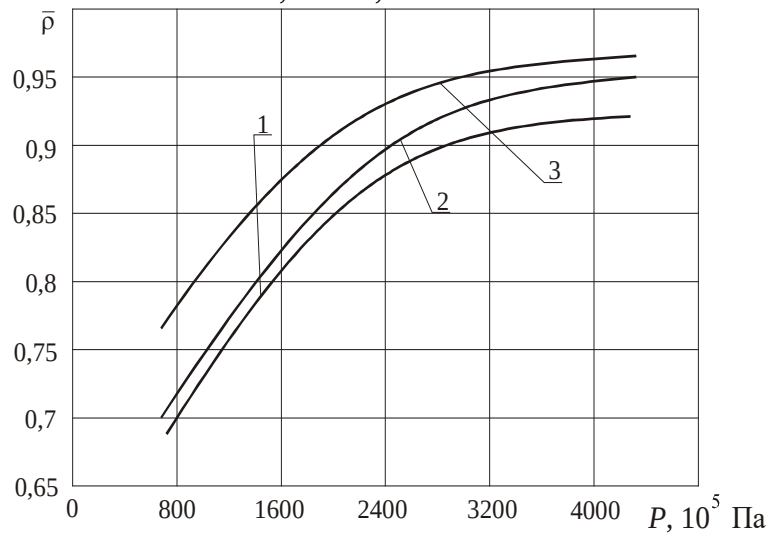


Рисунок 1.4 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ від тиску пресування P для нітрату натрію з різною дисперсністю: 1 – 140 ÷ 280 мкм; 2 – < 280 мкм; 3 – < 45 мкм.

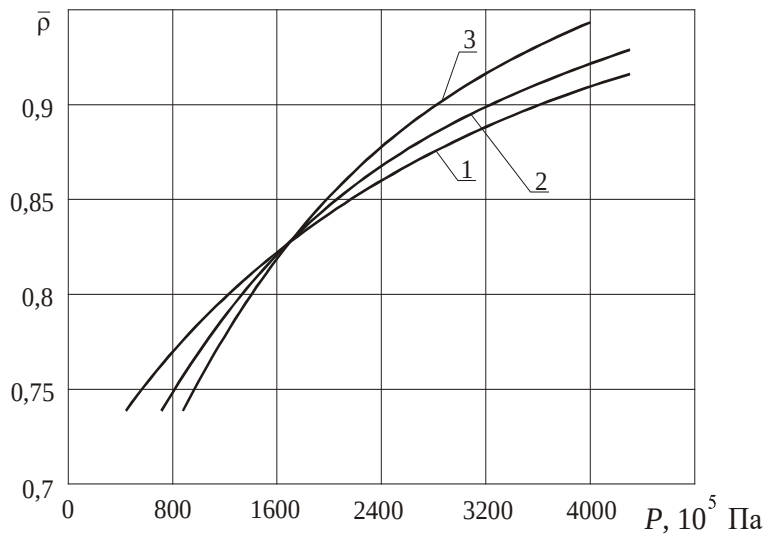


Рисунок 1.4 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ від тиску пресування P для нітрату барію з різною дисперсністю: 1 – 140 ÷ 280 мкм; 2 – < 45 мкм; 3 – < 280 мкм.

У нітрату натрію ущільненість із зменшенням розміру частинок збільшується. Полідисперсний нітрат натрію з розмірами частинок 280 мкм за ущільненістю займає проміжне положення між фракціями (- 280 + 140) мкм і (- 45 мкм).

При пресуванні порошків барію ущільненість полідисперсної фракції (- 280 мкм) в інтервалі тисків від $3,9 \cdot 10^7$ Па до $1,6 \cdot 10^8$ Па займає проміжне положення між ущільненістю (- 280 + 140) мкм та (- 45 мкм).

В області тисків вище $1,6 \cdot 10^8$ Па ущільненість полідисперсної фракції вища, ніж у обох інших.

У міру погіршення ущільненості окислювачі розташовуються в наступний ряд: $\text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, причому спостерігається зв'язок між ущільненістю і температурою плавлення компоненту – чим нижче температура плавлення, тим краще ущільненість.

Зазначена залежність має практичне значення при формуванні піротехнічних або вибухових сумішей, де рівень ущільненості безпосередньо впливає на стабільність горіння, рівномірність реакції та загальну безпеку

виробу. Врахування температури плавлення як одного з критеріїв при доборі компонентів дозволяє оптимізувати технологічні параметри пресування, зменшити ризики утворення порожнин та забезпечити прогнозовану поведінку суміші в умовах експлуатації.

1.5 Ущільненість порошків металічних пальних

Залежності густини порошків металевих пальних від тиску підпорядковуються загальним закономірностям процесу пресування – із збільшенням тиску пресування густина зростає по експоненціальному (або близькому до нього) закону.

Частинки алюмінію починають деформуватися при більш низькій густині пресування, ніж сплав АМ і досягають значень густини, близьких до теоретичних, при більш низькому тиску. В процесі пресування частинки алюмінію схоплюються із стінами матриці і зсув шарів ущільненого порошку відбувається при пресуванні не по межі розділу порошок – стіна матриці, а по шарах алюмінію, прилеглих до стіни.

Встановлено, що порошки металевих пальних у міру погіршення ущільненості можуть бути розташовані в наступному порядку: алюміній, титан, цирконій, тобто відповідно до підвищення температури плавлення (і відповідно енергії кристалічних ґраток).

Із зменшенням розміру частинок металевих пальних ущільненість порошків погіршується. У міру збільшення густини різниця в тисках пресування, необхідних для досягнення певної густини різних фракцій одного металу, спочатку зростає, а потім зменшується, при цьому максимальні густини, близькі до густини монолітної речовини, досягаються при практично однакових тисках.

На ущільненість істотно впливає насипна густина порошку. Так, суміш двох фракцій сплаву АМ, що має більш високу насипну густину в

порівнянні з вихідними фракціями, ущільнюється краще, ніж ці окремі фракції (рис. 1.6).

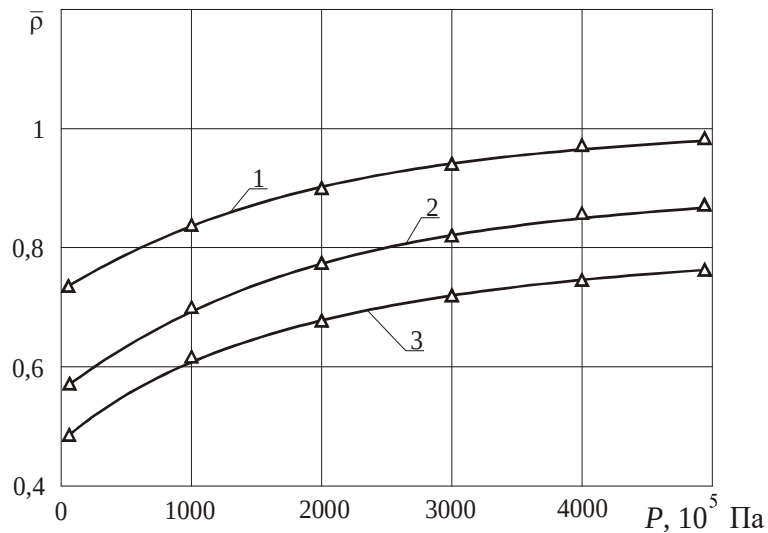


Рисунок 1.6 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ порошків сплаву АМ різної дисперсності від тиску пресування P : 1 – суміш фракцій 302,5 мкм (60 %) та 22,5 мкм (40 %); 2 – фракція 302,5 мкм; 3 – фракція 22,5 мкм.

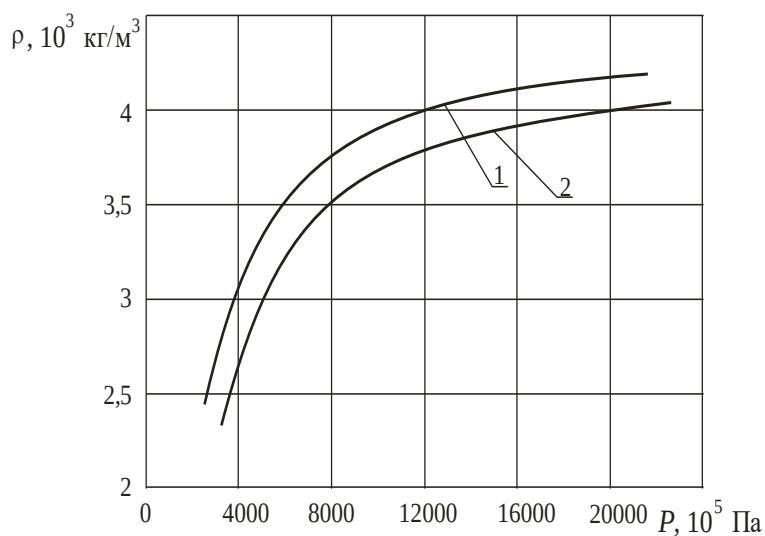


Рисунок 1.7 – Залежність густини ρ від тиску пресування P для електролітичного титанового порошку: 1 – фракція (- 56 мкм); 2 – фракція (- 250 + 160) мкм.

Експериментальні дослідження показали, що ущільненість титанових порошків також в сильному ступені залежить від їх розподілу за розмірами. Так, при тиску пресування $2,9 \cdot 10^8 \text{ Па}$ із збільшенням вмісту в суміші фракції з розмірами частинок менше 10 мкм від 10 % до 50 % густина зразків зростає з 2110 кг/м^3 до 3520 кг/м^3 .

Титанові порошки, які отримані гідридно-кальцієвим способом, ущільнюються краще, ніж електролітичні порошки (рис. 1.7, 1.8). Це можна пояснити більш розвинутою поверхнею частинок і більшою пластичністю речовини.

На процес пресування і ущільненість порошку істотний вплив надають різні добавки. Типові криві пресування металевих порошків сплаву АМ з добавками наведені на рис. 1.9. Наявність добавок в суміші впливає як на внутрішнє тертя між частинками, так і на зовнішнє тертя між порошком і стіною прес-інструменту. Густина суміші порошку з органічною добавкою, як правило, вище густини чистого порошку.

У процесі дослідження впливу додаткових речовин на фізико-механічні властивості порошкових сумішей встановлено, що в окремих випадках, зокрема при введенні тіоколу, спостерігається утворення конгломератів — агрегованих структур, які істотно змінюють поведінку матеріалу. Такі конгломерати сприяють зниженню насипної густини порошку, що, своєю чергою, впливає на процес ущільнення під час пресування.

Особливо помітним цей ефект є на початковій стадії другого періоду пресування, коли густина спресованого зразка може виявитися нижчою, ніж у випадку використання чистого порошку без домішок. Це свідчить про те, що присутність тіоколу змінює характер упаковки частинок, порушуючи їх оптимальне розташування в об'ємі зразка. Конгломерати, які формуються внаслідок взаємодії тіоколу з частинками порошку, створюють додаткові порожнини, знижують контактну поверхню між частинками та ускладнюють їх щільне розміщення.

У результаті змінюється структура внутрішньої взаємодії частинок, що може призводити до зниження ефективності процесу пресування, зменшення механічної міцності виробу та погіршення його однорідності. Порівняно з матеріалом без добавок, така поведінка суміші потребує

додаткового коригування технологічних параметрів — зокрема тиску пресування, часу витримки та температурного режиму — для досягнення бажаних характеристик кінцевого продукту.

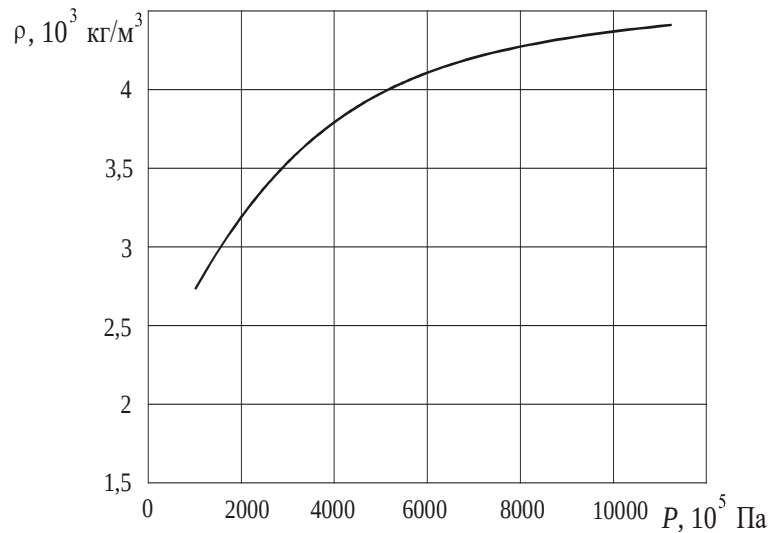


Рисунок 1.8 – Залежність густини ρ від тиску пресування P для титанового порошку, отриманого гідридно-кальцієвим способом, фракція (- 56 мкм).

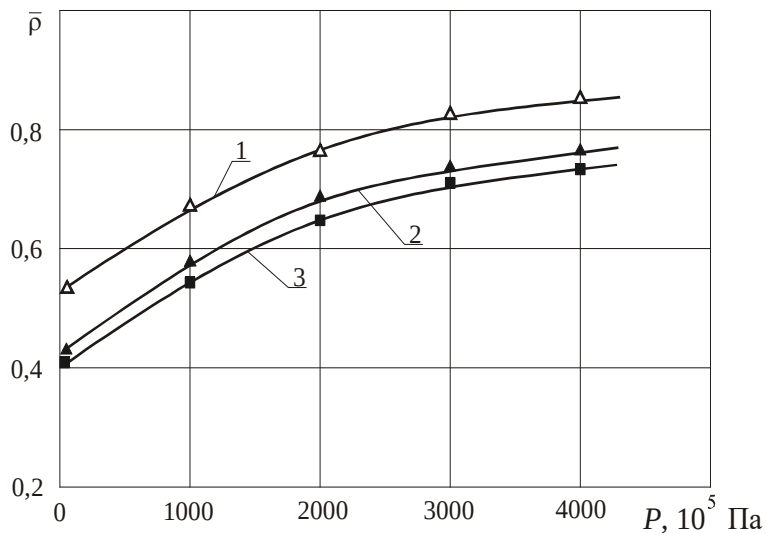


Рисунок 1.9 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ металевих порошків з добавками від тиску пресування P : 1 – сплав АМ + 5 % парафіну; 2 – умовна густина сплаву АМ в суміші; 3 – сплав АМ.

Присутність в сумішах таких добавок призводить до помітного збільшення об'єму спресованого зразка після його витягання з прес-інструменту.

Добавки типу парафіну і індустриального масла легко видавлюються з-під контактних ділянок, переміщуються по порах, а при високій густині, замикаються в порах і перешкоджають подальшій деформації порошку.

Вплив добавок на ступінь деформації порошку можна оцінити, розглядаючи криві умовної густини порошку (рис. 1.10). Умовна густина є масою металевого порошку, віднесеного до об'єму пресування (умовно передбачається, що добавка відсутня).

При пресуванні порошку магнію зі всіма розглянутими добавками умовна густина суміші падає в порівнянні з чистим металом, а умовна густина сплаву АМ зростає.

Це пояснюється відмінністю в міцнісних характеристиках металів. В частинках більш крихкого металу при деформаціях виникають тріщини, що сприяють передавлюванню добавок з міжчасткових пор, при цьому частинки більш пластичного металу при деформації утворюють замкнуті пори, а речовина добавки, що знаходиться в замкнутих порах, перешкоджає деформації частинок порошку.

1.6 Ущільненість сумішей компонентів

Перший період процесу ущільнення двокомпонентних сумішей порошків, що містять частинки речовин з різними механічними характеристиками, схожий з процесом пресування індивідуальних компонентів.

На залежності густини суміші від співвідношення компонентів (при постійному тиску пресування) спостерігаються зони перегину (рис. 1.11). Положення зони перегину відповідає моменту, коли частинки більш міцного компоненту стикаються.

При дослідженні ущільненості подвійних сумішей магнію і сплаву АМ з різними неорганічними окислювачами, було встановлено, що ущільненість залежить як від співвідношення компонентів, так і від

дисперсності порошків. В більшості випадків найкраще ущільнюються суміші на основі крупного металевго порошку і дрібнодисперсного окислювача, а найгірше – суміші на основі дрібнодисперсного металевго порошку і крупнодисперсного окислювача. У той же час, найменш ефективно ущільнення спостерігається для сумішей, що складаються з дрібнодисперсного металевго порошку та крупнодисперсного окислювача.

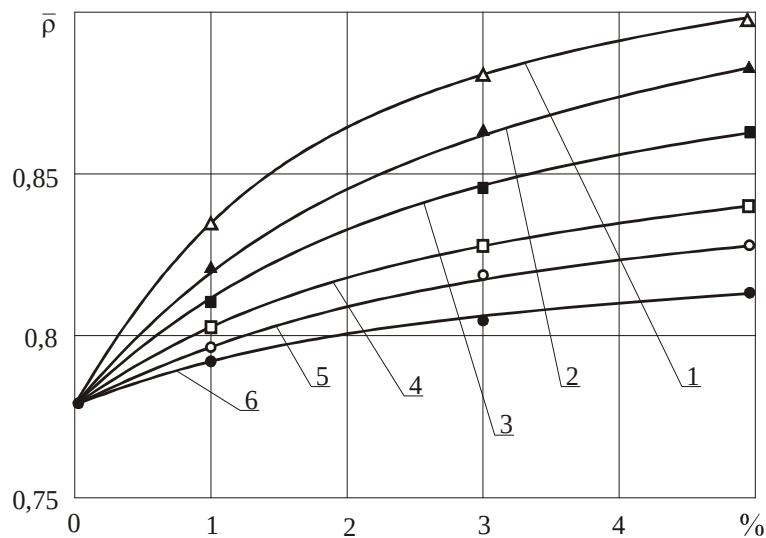


Рисунок 1.10 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ металевих порошків з добавками при тиску пресування $P = 4 \cdot 10^8$ Па від вмісту добавок: 1 – сплав АМ + індустриальне масло; 2 – сплав АМ + парафін; 3 – сплав АМ + тіокол (заполімеризована суміш); 4 – сплав АМ + тіокол (незаполімеризована суміш); 5 – сплав АМ + графіт; 6 – умовна густина сплаву АМ в зразках.

Варто зазначити, що дисперсність компонентів подвійної суміші справляє істотний вплив на ступінь ущільнення лише за умови наявності значних відмінностей у початковій ущільненості між окремими складовими. У випадках, коли металевий порошок та окислювач мають близькі значення ущільненості, вплив дисперсності на загальну здатність суміші до ущільнення є мінімальним і практично не позначається на кінцевих характеристиках пресованого зразка.

Це пояснюється тим, що при подібних ущільнювальних властивостях обох компонентів їх частинки взаємодіють більш рівномірно, забезпечуючи однорідне пакування без суттєвих порожнин

або зон локального розрідження. Відповідно, зміна гранулометричного складу (розміру частинок) не призводить до суттєвих змін у структурі ущільнення, що дозволяє зберігати стабільність технологічного процесу навіть при варіаціях у дисперсності.

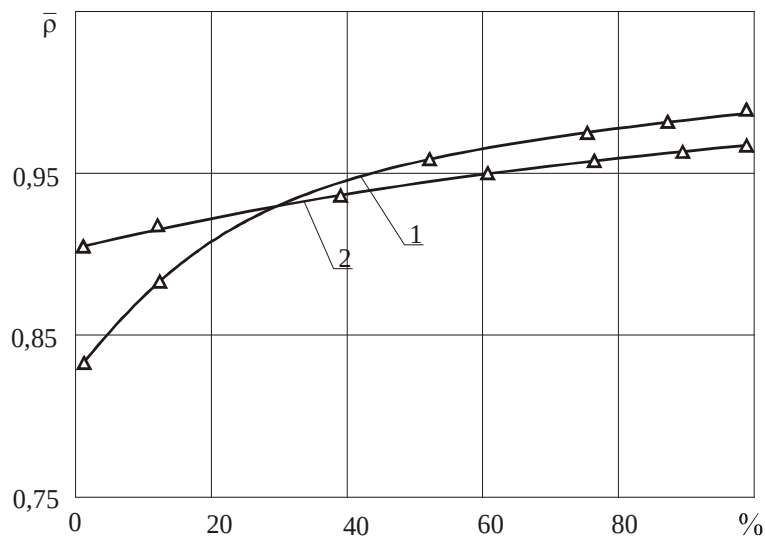


Рисунок 1.11 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ сумішей від співвідношення компонентів: 1 – сплав АМ + нафталін, $P = 3 \cdot 10^8$ Па; 2 – сплав АМ + нітрат натрію, $P = 3 \cdot 10^8$ Па.

Вплив дисперсності пояснюється зміною взаємного розташування частинок в пресованій суміші. Якщо зміна дисперсності призводить до послаблення контакту між твердими частинками і утворенню між ними прошарку, що легко деформується, то суміш при даному тиску ущільнюється більшою мірою.

Таким чином, підбором дисперсності компонентів, що важко деформуються і легко деформуються можна, певною мірою, регулювати ущільненість подвійних сумішей.

Ущільненість подвійних сумішей, створених на основі порошку титану та неорганічних окислювачів, значною мірою залежить не лише від тиску пресування, але й від таких факторів, як співвідношення титанових порошків і окислювачів, природа самих окислювачів, а також їх дисперсність. Для всіх досліджених зразків було встановлено однаковий характер змін відносної густини суміші залежно від вмісту

титанового порошку: зі збільшенням його концентрації ущільненість суміші погіршується.

Це явище може бути пов'язане з тим, що підвищення частки титану змінює розподіл частинок у структурі суміші, що ускладнює їх ефективне ущільнення під тиском (рис. 1.12). Незалежно від природи окислювача, чим вище в суміші вміст Ті, тим при більш високому тиску досягається задана відносна густина пресування (рис. 1.13).

З огляду на те, що міцність частинок окислювачів значно нижче за міцність частинок титана, із збільшенням вмісту титана в суміші вплив індивідуальних особливостей окислювачів послаблюється.

Ступінь збільшення тиску пресування з підвищенням вмісту в суміші титанового порошку слабо залежить від відносної густини суміші і природи окислювача. Так, для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ ($\bar{\rho} = 0,7$) при збільшенні вмісту титанового порошку від 32 % до 68 % тиск пресування збільшується від 40 МПа до 150 МПа, тобто у 3,75 разу; при $\bar{\rho} = 0,9$ – від 200 МПа до 600 МПа, тобто у 3 рази. Для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\bar{\rho} = 0,7$) при збільшенні вмісту титана від 22 % до 62 % тиск пресування збільшується від 70 МПа до 240 МПа, тобто у 3,4 разу; при $\bar{\rho} = 0,9$ – від 300 МПа до 700 МПа, тобто у 2,3 разу.

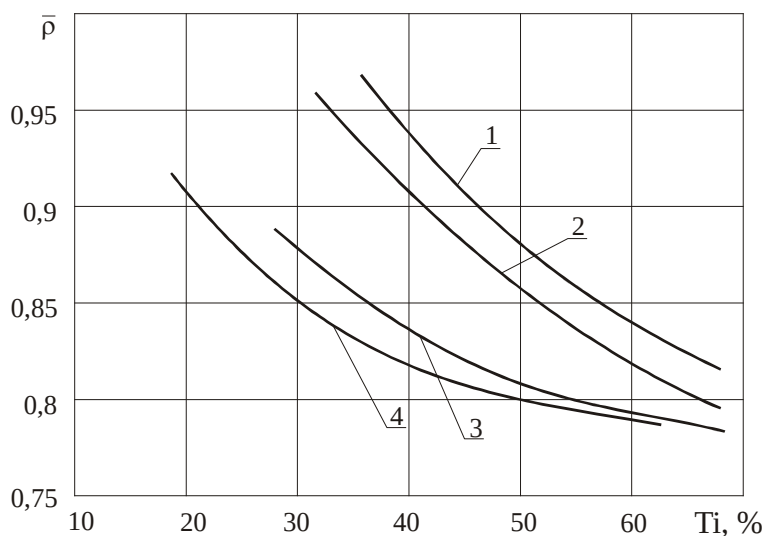


Рисунок 1.12 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ сумішей порошку титана з різними окислювачами при $P = 3 \cdot 10^8$ Па від природи окислювача і вмісту титана в суміші: 1 – $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$; 2 – $\text{Ti} + \text{KNO}_3$; 3 – $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 4 – $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

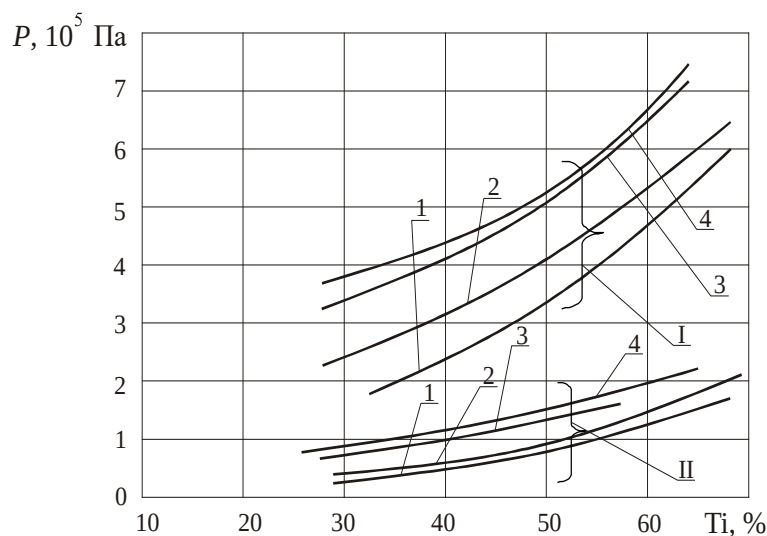


Рисунок 1.13 – Залежність тиску пресування P титанових сумішей з різними окислювачами від вмісту Ti в смесі при $\bar{r} = 0,9$ (I) и $\bar{r} = 0,7$ (II): 1 – $Ti + NaNO_3$; 2 – $Ti + KNO_3$; 3 – $Ti + Sr(NO_3)_2$; 4 – $Ti + Ba(NO_3)_2$.

По впливу природи окислювача на пресованість їх подвійних сумішей з титаном, окислювачі можна розташувати в порядку погіршення пресованості: суміші на основі нітратів лужних металів (Na , K); $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$. Ущільненість подвійної суміші окислювач + Ti при малому вмісті титану загалом відповідає ущільненості індивідуальних окислювачів. Виняток становить перхлорат калію.

Із збільшенням розміру частинок порошку титана незалежно від його вмісту в суміші її ущільненість погіршується (рис. 1.14). Чим вище вміст Ti , тим сильніше позначається дисперсність на ущільненості суміші (при пресуванні порошку чистого титана спостерігається зворотний ефект – із збільшенням розміру частинок ущільненість підвищується).

Спосіб отримання титанового порошку позначається на ущільненість подвійних титанових сумішей слабо (рис. 1.15), хоча ущільненість сумішей на основі гідридно-кальцієвого титана дещо вище, ніж на основі порошку, отриманого електролітичним рафінуванням.

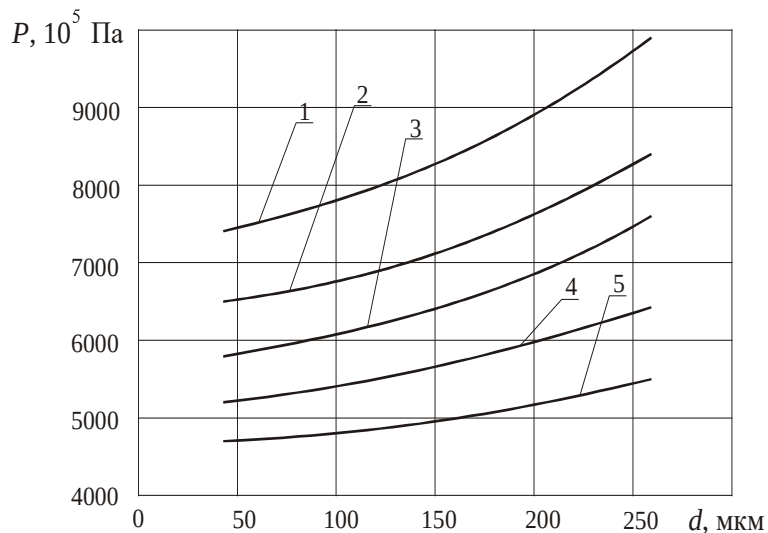


Рисунок 1.14 – Залежність тиску пресування P від дисперсності порошку титана для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з різним співвідношенням компонентів (при $\bar{\rho} = 0,9$): 1 – $\alpha = 0,7$; 2 – $\alpha = 0,8$; 3 – $\alpha = 0,9$; 4 – $\alpha = 1,0$; 5 – $\alpha = 1,1$.

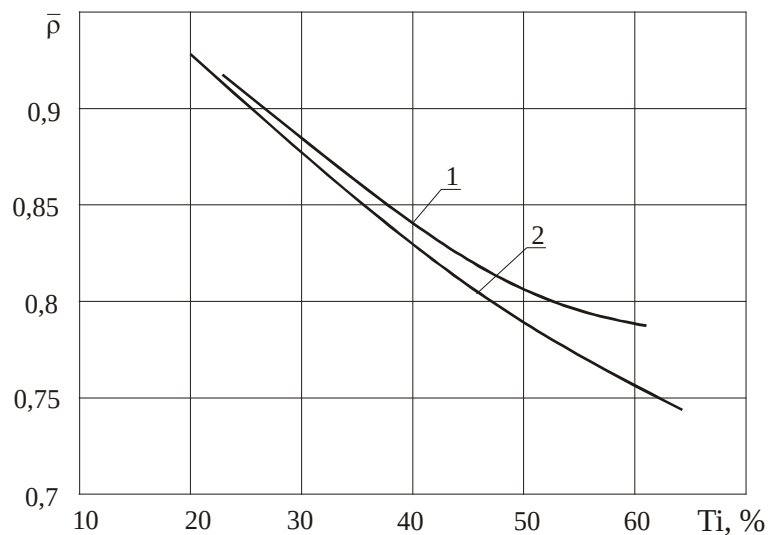


Рисунок 1.15 – Залежність відносної густини $\bar{\rho}$ від вмісту в суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ порошку Ti і способу його отримання: 1 – гідридно-кальцієвий спосіб; 2 – спосіб електролітичного рафінування.

Зміна дисперсності (тобто ступеня подрібнення) окислювачів лише незначною мірою впливає на щільність, яку можна досягти при формуванні титанових сумішей. Як видно на рисунках 1.16 та 1.17, навіть при використанні окислювачів з різною крупністю частинок, ущільненість матеріалу не змінюється істотно.

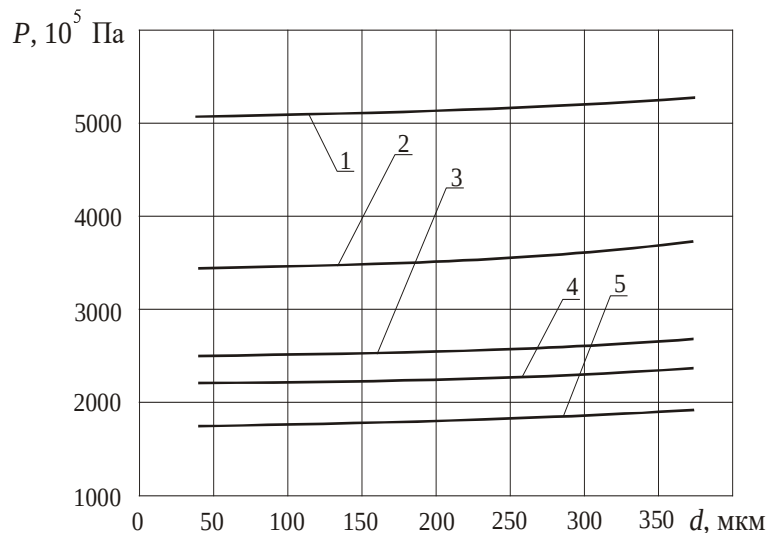


Рисунок 1.16 – Залежність тиску пресування P від дисперсності NaNO_3 в суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ з різним співвідношенням компонентів ($\bar{\rho} = 0,9$): 1 – $\alpha = 0,7$; 2 – $\alpha = 0,8$; 3 – $\alpha = 0,9$; 4 – $\alpha = 1,0$; 5 – $\alpha = 1,1$.

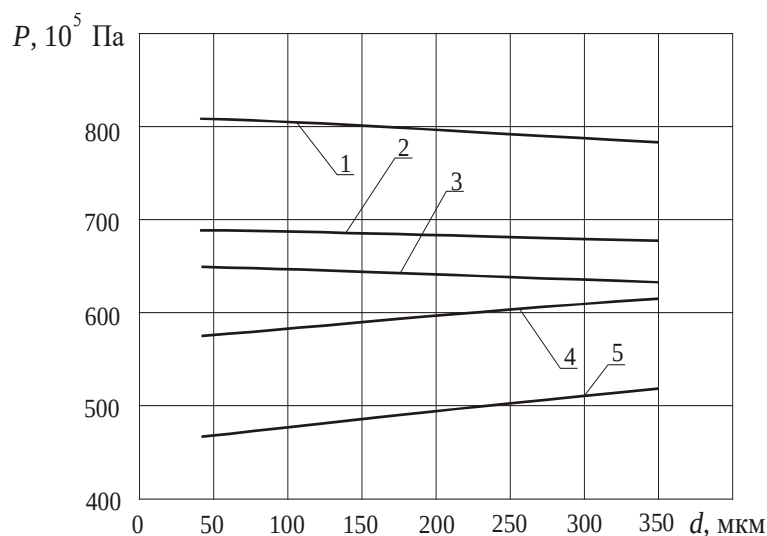


Рисунок 1.17 – Залежність тиску пресування P від дисперсності $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з різним співвідношенням компонентів ($\bar{\rho} = 0,9$): 1 – $\alpha = 0,7$; 2 – $\alpha = 0,8$; 3 – $\alpha = 0,9$; 4 – $\alpha = 1,0$; 5 – $\alpha = 1,1$.

Додавання невеликих кількостей органічних добавок до подвійних сумішей суттєво впливає на їхні ущільнювальні властивості. Зокрема, введення органічних сполук, які застосовуються у виробництві порошкових сумішей (ПС), у межах концентрації 2–10% сприяє покращенню пресованості таких сумішей, створених на основі титанових порошків та неорганічних окислювачів.

Цей ефект найбільш помітний при меншій відносній густині пресування ($\bar{\rho} = 0,7$), де органічні добавки демонструють більш виразний вплив на покращення ущільненості. У той же час, при більш високій відносній густині ($\bar{\rho} = 0,9$), ефективність органічних добавок зменшується, що може бути пов'язано зі зниженням ролі добавок на етапах високого ступеня ущільнення (рис. 1.18, 1.19). Так при тиску пресування 100 МПа з введенням 10 % тіоколу зростає з 0,7 до 0,76, при тиску 400 МПа – з 0,9 до 0,93.

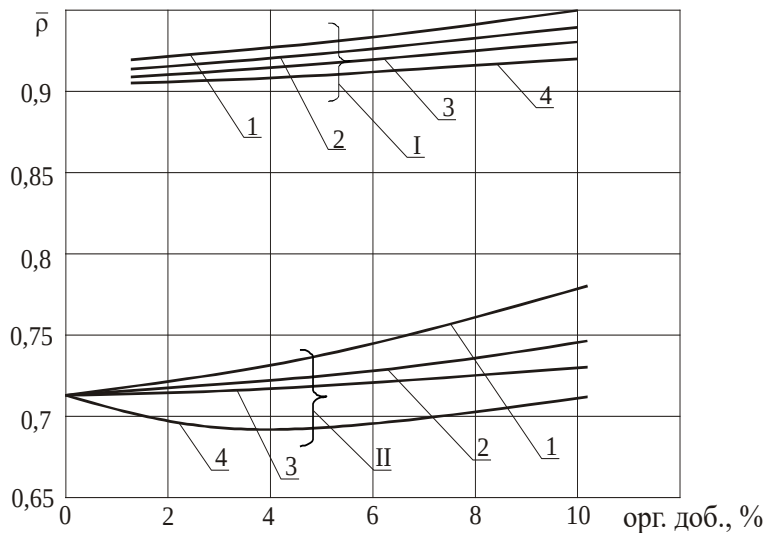


Рисунок 1.18 – Вплив природи і кількості органічної добавки на відносну густину $\bar{\rho}$ суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 1 – тіокол; 2 – нітроплівка; 3 – смола 214; 4 – ідитол; 5 – полівінілхлорид; I – $\bar{\rho} = 0,9$; II – $\bar{\rho} = 0,7$.

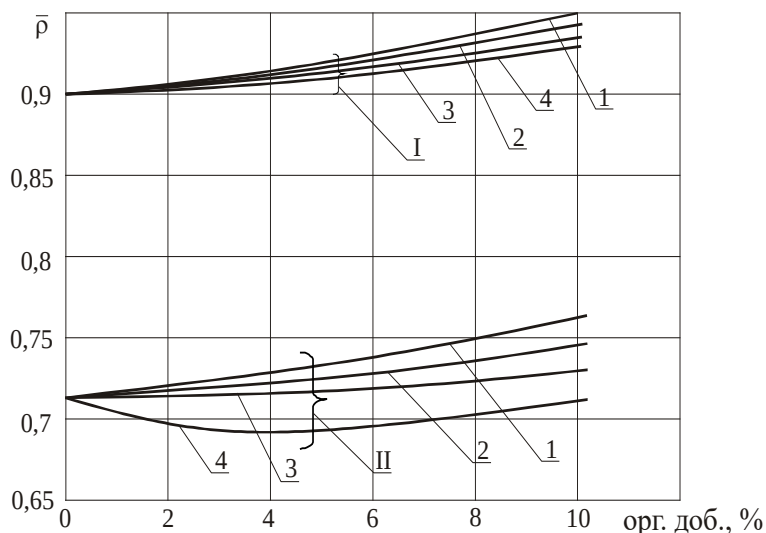


Рисунок 1.19 – Вплив природи і кількості органічної добавки на відносну густину $\bar{\rho}$ суміші Ti + NaNO₃: 1 – тіокол; 2 – смола 214; 3 – нітроплівка; 4 – полівінілхлорид; I – $\bar{\rho} = 0,9$; II – $\bar{\rho} = 0,7$.

По збільшенню ступеня позитивного впливу на ущільненість подвійних титанових сумішей органічні добавки розташовуються в наступний ряд: полівінілхлорид – ідитол – смола 214 – нітроплівка – тіокол.

Ефект збільшення ущільненості з введенням органічної добавки залежить від природи неорганічного окислювача. Наприклад, при введенні в суміш титана з нітратом барію 10 % нітроплівки $\bar{\rho}$ збільшується з 0,7 до 0,76, а при введенні тієї ж добавки в тій же кількості в суміш титана з нітратом натрію $\bar{\rho}$ збільшується з 0,7 до 0,72.

При введенні в суміш титана з нітратом барію полівінілхлориду від 2 % до 10 % ущільненість тільки зростає, а ущільненість суміші титана з нітратом натрію і добавкою полівінілхлориду в кількості 2...6 % нижче, ніж у вихідної подвійної суміші.

Введення в суміш органічної добавки у вигляді лаку позначається на ущільненість краще, ніж введення її у вигляді порошку. Так, при введенні в суміш Ti + Ba(NO₃)₂ смоли 214 у вигляді лаку в кількості 6 % $\bar{\rho}$ підвищується з 0,7 до 0,74.

Додавання графіту в подвійні титанові суміші в концентрації до 2 % впливає виключно на підвищення їх ущільненості. Це явище пояснюється здатністю графіту покращувати взаємне розташування частинок суміші, сприяючи більш щільному упакуванню. Завдяки цьому, навіть невеликі кількості графіту позитивно позначаються на властивостях матеріалу, забезпечуючи ефективне ущільнення під час пресування (табл. 1.3).

Впливи органічних добавок пояснюються тим, що вони грають роль мастила по відношенню до частинок суміші та стін прес-інструменту, знижуючи як зовнішнє, так і внутрішнє тертя (за певних умов).

Ущільнення багатокomпонентних ПС підпорядковується тим же закономірностям, що й ущільнення одно- і двохкомпонентних сумішей.

Густина при підвищенні тиску пресування зростає по експоненціальному закону. Наприклад, на рис. 1.20 показано залежність $\rho = f(P)$ для суміші, що містить нітрат стронцію, магній, сплав АМ, смола 214 і графіт.

Вплив технологічних чинників на ущільненість сумішей. На ущільненість сумішей роблять вплив такі чинники, як висота запресування, вид пресування, витримка при пресуванні, послідовність технологічних операцій, попередніх пресуванню тощо.

Таблиця 1.3 – Залежність ущільненості титанових сумішей від вмісту і природи окислювача

Вихідна суміш	Масова частка добавки графіту, %	Відносна густина, $\bar{\rho}$
Титан + нітрат барію	0	0,83
	0,5	0,86
	1,0	0,90
	2,0	0,92
Титан + нітрат натрію	0	0,92
	0,5	0,94
	1,0	0,95
	2,0	0,96

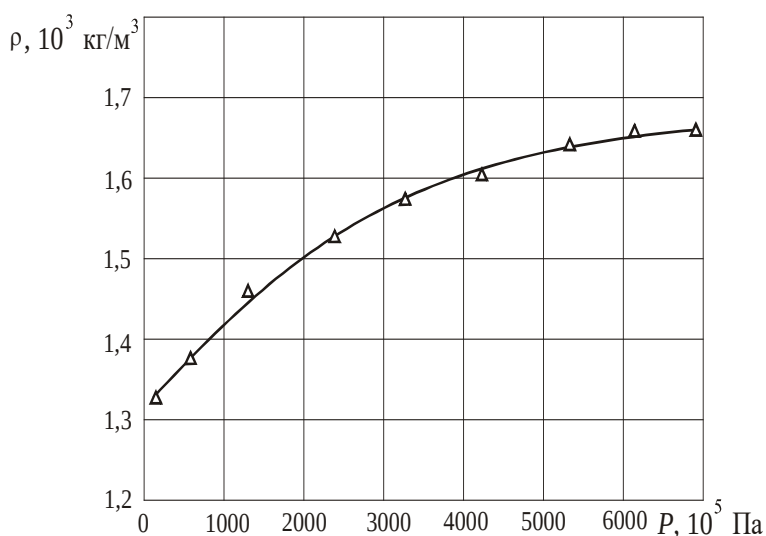


Рисунок 1.20 – Зміна густини суміші залежно від тиску пресування (склад суміші: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – 60 %; МПФ – 3 – 27 %; ПАМ – 4 – 5 %; смола 214 (розчин) – 8 %; графіт – 1 %).

На рис. 1.21 показано графіки залежності густини ПС від висоти запресування для двох складів: склад суміші № 1 (KNO_3 – 65%; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 10 %; ПАМ – 4 – 8 %; ідитол – 17 %); склад суміші № 2 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – 37 %; МПФ – 3 – 43 %; SrCO_3 – 4 %; смола поліхлорвінілова – 6 %; смола 311 – 10 %). Діаметр зразків суміші № 1 складав $1,33 \cdot 10^{-2}$ м, діаметр зразків суміші № 2 – $9 \cdot 10^{-3}$ м.

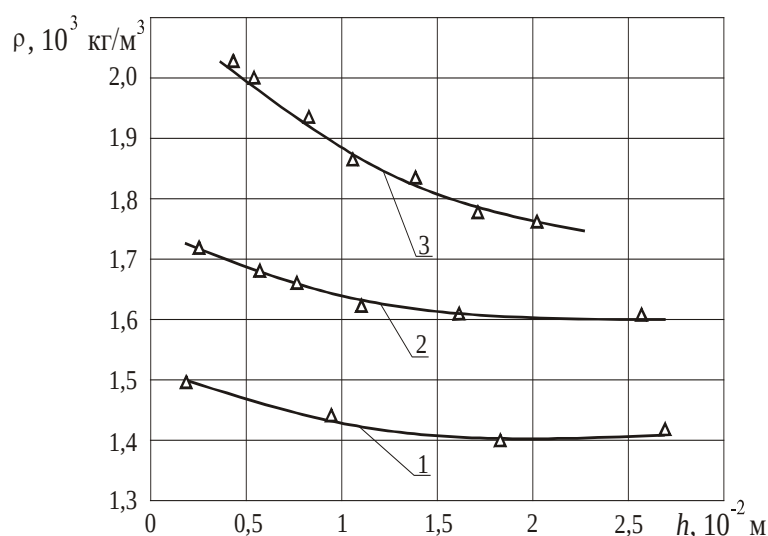


Рисунок 1.21 – Залежність густини сумішей від висоти запресування: 1 – суміш № 1, $P = 98$ МПа; 2 – суміш № 1, $P = 196$ МПа; 3 – суміш № 2, $P = 184$ МПа.

З отриманих графіків видно, що із збільшенням висоти запресування густина зразків зменшується. При збільшенні часу витримки при пресуванні у ряді випадків дещо підвищується густина суміші. Так, наприклад, при пресуванні суміші № 1 при $P = 196$ МПа при збільшенні часу витримки від 1 с до 40 с густина суміші зростала від 1610 кг/м^3 до 1650 кг/м^3 . При тиску пресування 98 МПа збільшення часу витримки від 0 до 25 с призводить до збільшення густини від 1410 кг/м^3 до 1460 кг/м^3 . Величина приросту густини за 1 с витримки для ряду випробуваних ПС в широкому діапазоні тисків пресування не зберігає постійного значення, а з підвищенням тиску пресування зменшується, асимптотично наближаючись до нуля.

1.7 Міцність пресованих компонентів і їх сумішей

Міцність пресованих виробів, що включають в якості компонентів тільки тверді речовини, визначається як механічним зчепленням поверхневих виступів і нерівностей частинок порошків, так і дією міжатомних сил зчеплення, ступінь прояву яких зростає із збільшенням площі контакту між частинками.

При накладанні навантаження в результаті більш повного заповнення контактних мікронерівностей суміщена поверхня частинок збільшується і в контакт вступає більше число атомів. При знятті навантаження пружної післядії у твердих матеріалів залишкова контактна поверхня зменшується і міцність пресування визначається, головним чином, силами механічного зчеплення.

На міцність таких виробів значно впливають співвідношення компонентів, їх гранулометричний склад і форма частинок. При цьому, суміші з частинок з більш розвинутою поверхнею, маючи гіршу ущільненість, при підвищенні тиску пресування здатні забезпечити більш високі міцнісні характеристики. Міцність пресованих виробів, що включають, окрім порошкоподібних компонентів, горючо-зв'язуючі речовини, визначається також їх адгезією до матеріалів порошкоподібних компонентів.

Пресовані ПС мають вельми низьку міцність на розтягування, зсув і вигин.

Крім того, спресовані зразки мають анізотропію міцності, тобто її залежність від напрямку дії навантаження. В табл. 1.4 наведені дані, що характеризують анізотропію міцності зразків $10^{-2} \times 10^{-2} \times 10^{-2}$ м, отриманих пресуванням.

З табл. 1.4 видно, що міцність пресовок на розрив нижча у напрямку пресування, а міцність на стиснення у напрямку пресування, навпаки,

вища. Різниця в міцності в різних напрямках при випробуванні на стиснення менша, ніж в міцності на розрив.

В даний час міцнісні характеристики більшості пресованих ПС прийнято оцінювати межею міцності на стиснення. Міцність пресованих виробів, що мають специфічну форму (наприклад, форму таблеток з криволінійними, у тому числі сферичними поверхнями) характеризують зусиллям роздавлення.

Таблиця 1.4 – Міцнісні характеристики пресованих зразків

Компоненти ПС	Межа міцності на стиснення, 10^5 Па		Межа міцності на розтягування, 10^5 Па		Відносна густина пресування, $\bar{\rho}$
	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	В осьовому напрямку	В радіальному напрямку	
NaNO ₃ (100 мкм)	847	713	24,4	40,4	– // –
ПАМ – 2	45,2	35,0	0,2	3,5	0,76 – 0,78
ПАМ – 2 – 50% NaNO ₃ (100 мкм) – 50%	144	59	1,7	14,1	0,91 – 0,92

Міцність пресованих ПС зростає з підвищенням тиску пресування та їх густини тільки для деяких сумішей. В загальному ж випадку густина і міцність різних ПС є незалежними характеристиками – менш щільна пресована суміш може бути більш міцною, і навпаки.

Міцність на стиснення окислювачів (σ_n^{cm} , Па), спресованих практично до густини монолітного матеріалу (тиски $5 \cdot 10^8 \dots 6 \cdot 10^8$ Па) значно нижче міцності спресованих металевих порошків (за винятком сплавів АМ) і складає: 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 спресованих зразків окислювачів показано на рис. 1.22.

Вплив різних чинників на міцність пресованих сумішей можна пояснити за допомогою уявлень про міцнісні зв'язки, що утворюються в процесі пресування в результаті взаємодії стискаючих зусиль.

В пресованих сумішах з хаотично розташованими частинками порошків металів і неорганічних речовин (наприклад, окислювача) міцнісні зв'язки можуть утворюватися на окремих контактах суміжних частинок метал – метал, метал – окислювач і окислювач – окислювач.

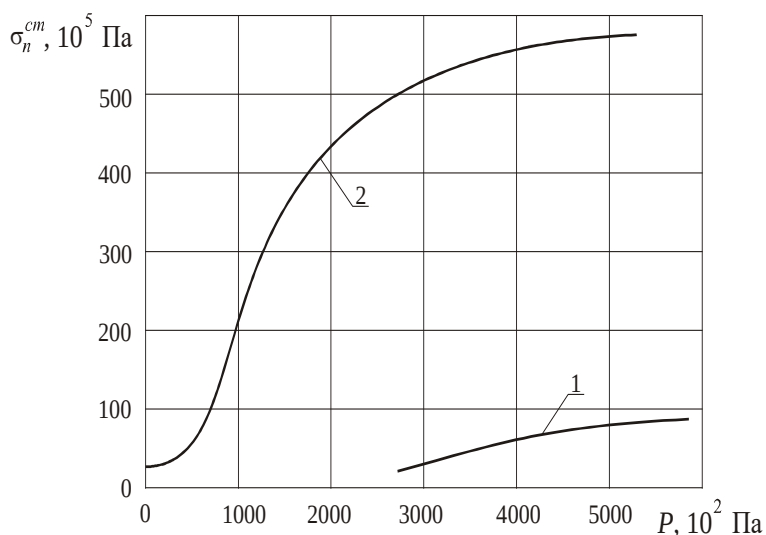


Рисунок 1.22 – Залежність межі міцності на стискання від тиску пресування зразка $\frac{h}{d_{зп}}$ = 1,3 ÷ 1,6: 1 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $d_{зп} = 9,9 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – KNO_3 , $d_{зп} = 9,8 \cdot 10^{-3}$ м.

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

В результаті тертя, що виникає при взаємному переміщенні суміжних частинок металу, можливе як контактне налипання, так і приварювання частинок. За даними ряду авторів міцність приварювання настільки велика, що процес руйнування в області приварювання носить глибинний характер. При такому виді міцнісного зв'язку пресовані суміші можуть мати значну міцність як на стиснення, так і на розтягування.

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

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

Таким чином, найсильнішими є зв'язки, що виникають на окремих контактах суміжних частинок металевого порошкоподібного компоненту. При значному вмісті металевого порошку в суміші її міцність визначається зв'язками між частинками металу, при малому – між частинками окислювача.

Наближену оцінку зв'язків різного типу в сумішах можна зробити, виходячи з таких міркувань.

Можна припустити, що вірогідність утворення міцнісних зв'язків на окремих контактах суміжних частинок металу залежить від відношення відстані між центрами частинок і їх характерного розміру (радіусу): чим це відношення менше, тим більш вірогідне утворення міцнісного зв'язку. Рахункова концентрація частинок металу (що умовно мають однаковий розмір і сферичну форму) в одиниці об'єму пресованої суміші визначається виразом

$$N_M = \frac{3\rho_M \bar{\rho}_{max}}{4\pi \cdot r^3 \rho_M}, \quad (1.6)$$

де ρ_{max} – максимальне значення густини пресованої суміші; $\bar{\rho}$ – відносна густина пресування; ϕ_M – масова частка порошку металу; r – радіус частинки металу; ρ_M – густина металу.

Відстань між центрами частинок металу можна визначити по формулі

$$l = \frac{1}{\sqrt[3]{N_M}} = r \cdot \sqrt[3]{\frac{\frac{4}{3}\pi\rho_M}{\rho_M \bar{\rho}_{max}}}. \quad (1.7)$$

Оскільки для подвійної суміші метал – окислювач

$$\rho \frac{1}{\frac{\phi_M}{\rho_M} + \frac{\phi_{OK}}{\rho_{OK} \max}}, \quad (1.8)$$

то отримаємо

$$l = r \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\rho} \left(1 + \frac{\phi_{OK}}{\phi_M} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_{OK}} \right)} \quad (1.9)$$

або

$$\frac{l}{r} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\rho} \left(1 + \frac{\phi_{OK}}{\phi_M} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_{OK}} \right)}. \quad (1.10)$$

З останнього виразу можна отримати:

$$\phi_M = \frac{1}{1 + \left[\frac{3\rho}{4\pi} \left(\frac{l}{r} \right)^3 - 1 \right] \frac{\rho_{OK}}{\rho_M}}. \quad (1.11)$$

При $\frac{l}{r} = 2$ відстані між суміжними частинками металу рівні їх діаметру. В цьому випадку всі частинки металу знаходяться в контакті між собою (при щільній упаковці), тобто частинки окислювача заповнюють міжчасткові пори.

Цей випадок має місце при вмісті порошку металу в суміші ϕ_M^* , що дорівнює

$$\phi_M^* = \frac{1}{1 + \left(\frac{6\rho}{4\pi} - 1 \right) \frac{\rho_{OK}}{\rho_M}}. \quad (1.12)$$

Очевидно, в процесі ущільнення сумішей з $\phi_M > \phi_M^*$, разом з відносним переміщенням частинок металу може відбуватися їх пружно-пластична і пластична деформація. Міцність таких сумішей залежить від характеристик металу і не залежить від природи окислювача.

При $\frac{l}{r} = 4$ (відстань між центрами частинок дорівнює подвоєному діаметру частинок) масова частка металу ϕ_M^{**} дорівнює

$$\phi_M^{**} = \frac{1}{1 + \left(\frac{48\rho}{4\pi} - 1 \right) \frac{\rho_{OK}}{\rho_M}}. \quad (1.13)$$

При $\phi_M < \phi_M^{**}$ можна вважати, що частинки металу в суміші відокремлені один від одного і в процесі ущільнення механічна взаємодія

між ними не відбувається. Міцність таких сумішей визначається механічними властивостями окислювачів.

В інтервалі між ϕ_M^* та ϕ_M^{**} міцність може залежати від характеристик як металу, так і окислювача.

Значення ϕ_M^* та ϕ_M^{**} , розраховані для сумішей титана з рядом неорганічних окислювачів, наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Залежність значень ϕ_M^* та ϕ_M^{**} від природи окислювача і відносної густини $\bar{\rho}$ для сумішей Ti + окислювач

Окислювач	$\rho_{ок}, 10^3$ кг/м ³	ϕ_M^*		ϕ_M^{**}	
		$\bar{\rho} = 0,85$	$\bar{\rho} = 1$	$\bar{\rho} = 0,85$	$\bar{\rho} = 1$
KNO ₃	2,1	0,77	0,70	0,15	0,13
NaNO ₃	2,2	0,77	0,69	0,14	0,12
Sr(NO ₃) ₂	2,9	0,71	0,63	0,11	0,10
Ba(NO ₃) ₂	3,2	0,69	0,61	0,10	0,09

Із збільшенням вмісту порошку металу в суміші міцність зразків (таблеток), яка оцінюється по зусиллю роздавлювання, монотонно зростає, наближаючись до одного і того ж значення (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Залежність міцності таблеток суміші Ti + окислювач від вмісту металу ($K_y = 0,85$, дисперсність окислювача – 45 мкм, порошок титана – ПТМ)

Окислювач	$\frac{l}{r}$	Вміст в суміші	Тиск пресування, що забезпечуює $\bar{P} = 0,85 \cdot 10^5$ Па	Зусилля роздавлювання, 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
Ba(NO ₃) ₂	–	0	2000	5,8
	4	10	3000	8,1
	2	80	9000	64,9
Sr(NO ₃) ₂	–	0	2000	3,9
	4	11	2400	5,2
	2	71	8000	62,4

Були проведені також дослідження залежності порівняльної міцності пресованих таблеток (піротехнічних елементів) подвійних

сумішей Ti + окислювач в інтервалі між φ_m^* та φ_m^{**} від таких чинників, як природа окислювача, співвідношення компонентів, їх дисперсність, спосіб отримання порошку титана, наявність органічних добавок.

Порівняльна міцність пресованих таблеток, виготовлених із подвійних сумішей на основі титану та неорганічного окислювача, визначається за допомогою вимірювання зусилля роздавлювання. Як і у випадку з циліндричними зразками, міцність таких таблеток збільшується із підвищенням тиску пресування.

У таблиці 1.7 наведено дані, які демонструють вплив природи окислювача та співвідношення його з титановим порошком на порівняльну міцність таблеток.

Таблиця 1.7 – Відносна міцність таблеток залежно від природи окислювача і співвідношення компонентів при різних значеннях відносної густини $\bar{\rho}$

Окислювач	Масова частка Ti в суміші, %	Зусилля роздавлювання (Н)	
		$\bar{\rho} = 0,7$	$\bar{\rho} = 0,9$
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

Випробування проводились на двох групах зразків, які відрізнялися відносною густиною. Результати експерименту дозволяють оцінити залежність міцності таблеток від зазначених чинників, а також розкрити

закономірності, характерні для різних комбінацій компонентів у подвійних сумішах.

З табл. 1.7 і 1.8 витікає, що незалежно від відносної густини суміші, природи окислювача і початкової температури з підвищенням вмісту металу в суміші міцність збільшується.

Таблиця 1.8 – Вплив на відносну міцність таблеток вмісту титана в суміші і природи окислювача при різних температурах ($\bar{\rho} = 0,85$)

Окислювач	Масова частка Ti в 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

Залежність між вмістом порошку титану в композиції та міцністю сформованих таблеток виявляє виразну чутливість до природи обраного окислювача. Згідно з даними таблиці 1.9, зміна концентрації титану в складі суміші по-різному впливає на механічну міцність отриманих таблеток. Ступінь цього впливу варіюється залежно від типу окислювача, що свідчить про важливу роль його хімічних і фізичних властивостей у формуванні кінцевих характеристик матеріалу. Зокрема, для одних окислювачів навіть незначне збільшення вмісту титану може призводити до суттєвого зниження міцності, тоді як для інших — до її стабілізації або

навіть покращення. Така поведінка пояснюється різною здатністю окислювачів до взаємодії з металевим компонентом, їх термохімічною активністю, гранулометричними параметрами та впливом на мікроструктуру пресованого зразка.

Таблиця 1.9 – Вплив вмісту порошку Ті в сумішах з різними окислювачами на зміну міцності таблеток при різних температурах ($\bar{\rho} = 0,85$)

Окислювач	$\frac{\phi_{max}}{\phi_{min}}$	P_{max}/P_{min} при температурах, 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: $\frac{\phi_{max}}{\phi_{min}}$ – відношення максимального вмісту в суміші до мінімального;

P_{max}/P_{min} – відношення зусиль роздавлювання, відповідних цим вмістам Ті.

У сумішей, що містять Sr(NO₃)₂, міцність таблеток сильно залежить від вмісту титана, у сумішей, що містять NaNO₃ – слабо. Із зниженням температури, незалежно від вмісту в суміші титана і природи окислювача, міцність таблеток зростає. Проте, із збільшенням вмісту титана, незалежно від природи окислювача, ступінь впливу температури послаблюється (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Вплив температури на відносну міцність таблеток при різному вмісті титана в сумішах з різними окислювачами

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

На міцність таблеток впливає також дисперсність окислювача і титана. Як видно з табл. 1.11, із зменшенням розміру частинок як титана, так і неорганічного окислювача, міцність суміші зростає.

Таблиця 1.11 – Вплив на міцність таблеток дисперсності компонентів сумішей ($\alpha = 0,80$, $\bar{\rho} = 0,85$)

Суміш	Зусилля роздавлювання (Н) при фракціях окислювача (мкм) (порошок титана ПТМ)				Зусилля роздавлювання (Н) при фракціях титана (мкм) (окислювач фракції – 180 мкм)			
	- 45	+ 45 -100	+ 100 - 140	+ 140 - 280	- 45	+ 45 - 100	+ 100 - 140	+140 - 250
KNO ₃ + Ti	375,7	357,1	333,5	301,2	414,0	363,9	310,0	258,0
Ba(NO ₃) ₂ + Ti	248,2	233,5	182,5	156,0	274,7	238,4	209,9	171,7

Від способу отримання титанового порошку міцність таблеток залежить вельми слабо (табл. 1.12).

Таблиця 1.12 – Відносна міцність таблеток залежно від способу отримання титанового порошку ($\alpha = 0,80$, $\bar{\rho} = 0,85$, дисперсність титана – 45 мкм)

Смесь	Зусилля роздавлювання (Н)	
	Гібридно-кальцієвий	Електролітичний
NaNO ₃ + Ti	375,7	366,9
Ba(NO ₃) ₂ + Ti	248,2	257,0

Ступінь збільшення міцності таблеток із зміною дисперсності порошку титана практично не залежить від природи окислювача. Так, міцність таблеток з сумішей Ti + NaNO₃ та Ti + Ba(NO₃)₂ при зміні дисперсності порошку титана від (+ 140 - 250) мкм до (- 45 мкм) зростає у 1,6 разу.

Підвищення міцності таблеток цих же сумішей при збільшенні дисперсності окислювача також практично однакове: для суміші Ti + NaNO₃ – у 1,3 разу, для суміші Ti + Ba(NO₃)₂ – у 1,4 разу.

Підсилення міцнісних зв'язків між частинками компонентів можливе за рахунок введення зв'язуючих органічних добавок.

При цьому органічні добавки по ступеню їх впливу на підвищення міцності пресованих сумішей можна розташувати в наступний ряд: бутилкаучук > тіокол > нітроплівка + смола 214 > смола 214 > фторкаучук СКФ – 32 > нітроплівка > фторопласт 32Л > ідитол > гексахлорпаракилол > полівінілхлорид (табл. 1.13). Найбільше збільшення міцності досягається при введенні в суміш добавок, що полімеризуються.

Таблиця 1.13 – Вплив природи і кількості органічних добавок на міцність таблеток з пресованих сумішей Ti + окислювач

Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (Н) при введенні органічних добавок (мас. %)									
	Ідитол				Смола 214			Нітроплівка		
	0	3	6	12	3	6	12	3	6	9
Ti + NaNO ₃	338,4	453,2	483,6	497,4	461,1	500,3	516,0	456,2	497,4	509,1
Ti + Ba(NO ₃) ₂	171,7	286,4	357,1	369,8	301,2	381,6	386,5	303,1	365,9	376,7
Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (Н) при введенні органічних добавок (мас. %)									
	ПВХ			Фторопласт 32Л		Фторкаучук СКФ – 32		Тіокол		
	3	6	9	6	12	6	12	6	12	
Ti + NaNO ₃	381,6	415,9	427,7	454,2	488,5	503,2	523,8	557,2		577,8
Ti + Ba(NO ₃) ₂	266,8	284,5	295,3	358,1	385,5	377,7	415,0	439,5		458,1
Вихідна суміш	Зусилля роздавлювання таблетки (Н) при введенні органічних добавок (мас. %)									
	Бутилкаучук		Гексахлорпаракилол		Нітроплівка + смола 214					
	6	12	6	12	3 + 3	6 + 6				
Ti + NaNO ₃	551,3	563,1	407,1	434,6	482,6	513,1				
Ti + Ba(NO ₃) ₂	442,4	464,0	294,3	307,0	382,6	420,8				

Незалежно від природи органічної добавки, істотне збільшення міцності таблеток досліджених сумішей спостерігається при введенні добавки в кількості до 6 %, подальше підвищення вмісту добавки незначно підвищує міцність.

Міцність пресованих ПС залежить як від тиску пресування, так і від висоти запресовки, часу витримки при пресуванні, виду пресування. Вплив цих чинників показаний в табл. 1.14, 1.15.

Таблиця 1.14 – Вплив висоти запресовки на межу міцності зразків ПС на стиснення

Склад ПС, %	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, 10^5 Па
KNO_3 (65)	1,97	9,6	13,3	1460	981	103
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	3,51	17,9	13,3	1410	981	29
(10)	4,94	25,4	13,3	1400	1962	10
ПАМ – 4	1,50	6,4	13,3	1690	1962	530
(8)	2,00	8,6	13,3	1670	1962	343
Ідитол	2,98	13,1	13,3	1630	1962	310
(17)	5,01	22,2	13,3	1620	1962	85

Таблиця 1.15 – Вплив часу витримки τ при пресуванні на межу міцності на стиснення ПС складу: KNO_3 (65 %), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (10 %), ПАМ – 4 (8 %), ідитол (17 %) (висота зразка $h = (1,3 \div 1,4) \cdot 10^{-2}$ м, діаметр – $1,33 \cdot 10^{-2}$ м, тиск пресування – $2 \cdot 10^8$ Па)

τ , с	1	2	8	9	15	20	40	60
$\sigma_M^{\text{ст}}$, 10^5 Па	163	170	191	198	226	219	232	209

Як видно з табл. 1.14, при підвищенні тиску пресування, зниженні висоти пресування, збільшенні часу витримки, застосуванні двостороннього пресування міцність ПС може у ряді випадків суттєво підвищитися.

Як показують експерименти, 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.

При перепресовці ПС (підвищенні тиску пресування до значень $1...2 \cdot 10^9$ Па) ні істотного зміцнення, ні розупорядкування суміші в порівнянні з тиском, при якому досягається ρ_{max} , не відбувається. Наприклад, значення межі міцності на стиснення для натрієвої селітри при зміні тиску пресування від $3286 \cdot 10^5$ до $16383 \cdot 10^5$ Па, складають:

$P, 10^5 \text{ Па}$	3286	4905	6573	8191	10497	11478	13145	14715	16383
$\sigma_M^{cm}, 10^5 \text{ Па}$	687	726	824	785	687	687	696	638	687

Для отримання кількісних закономірностей впливу різних чинників на міцнісні характеристики пресованих ПС необхідні подальші широкі як експериментальні, так і теоретичні дослідження.

1.8 Теплофізичні властивості сумішей

Проведені дослідження дозволили встановити, що теплофізичні властивості ПС можуть змінюватися у вельми широких межах і залежать від багатьох чинників, головними з яких є: фізичний стан і структура зразка; об'ємний вміст і властивості індивідуальних компонентів; ступінь ущільнення (пористість) і розмір пір; форма, розміри, дисперсний склад і поверхневі властивості частинок: шорсткість, ступінь чистоти тощо; наявність анізотропії властивостей зразка; технологія виготовлення зразка; тиск і склад газового середовища, в якому розташований зразок; теплова передісторія зразка.

Детальне дослідження фізико-хімічних властивостей компонентів піротехнічної суміші (ПС), а також їхньої поведінки під час нагрівання є ключовим для формування глибшого розуміння механізму горіння таких матеріалів. Здобуті знання дозволяють не лише моделювати процеси термічного розкладу й окиснення, але й розробляти науково обґрунтовані рекомендації щодо забезпечення вибухобезпечних умов функціонування ПС. Це має особливе значення як для підвищення безпеки при зберіганні

матеріалів у складських приміщеннях із потенційним ризиком займання внаслідок зовнішніх чинників, так і для запобігання їхньому передчасному спрацьовуванню під час запуску систем, у складі яких ці суміші використовуються.

1.8.1. Теплопровідність сумішей і їх компонентів

Пресовані ПС можна представити такими, що складаються з частинок, склеєних між собою або мають механічний контакт, а також з пір, що сполучаються або замкнутих. Литі композиції і в'язкі системи є сукупністю частинок і замкнутих пір, розподілених в безперервному середовищі – зв'язуючому або в'язкій основі.

Теплопередача в таких середовищах – складне явище, що здійснюється за допомогою процесів, що одночасно протікають: кондукції через тверді частинки, кондукції через міжчасткові контакти і кондукції молекулярної провідності газу в порах, випромінювання від частинки до частинки між стінами пір.

Зважаючи на велику складність математичного і фізичного аналізу складного механізму теплопередачі через дисперсну систему, експериментальне або теоретичне вивчення цього явища зводять до визначення деяких “ефективних” коефіцієнтів теплопровідності λ (Вт/(м·К)) і температуропровідності a^2 (м²/с), що враховують в узагальненому вигляді всі види теплопередачі через шар матеріалу.

Для пресованих систем з великим коефіцієнтом ущільнення і розміром пір менше $2 \cdot 10^{-4}$ м теплопередача конвекцією і випромінюванням складає десяті частки відсотка ефективної теплопровідності системи, що враховує всі види теплопередачі через пористе тіло. Малі розміри пір перешкоджають виникненню конвекційних потоків під дією температурного поля. Встановлено, що для всіх без виключення дисперсних матеріалів основним механізмом

теплопередачі є контактна теплопровідність від частинки до частинки через безпосередні контакти між ними і через середовище, що розділяє частинки (газ, рідина). Великий вплив на ефективну теплопровідність має теплопровідність матеріалу частинок.

Ефективна теплопровідність насипних систем залежить, крім того, від теплопровідності газу-наповнювача і його тиску при певних значеннях числа Кнудсена. В глибокому вакуумі ефективна теплопровідність дисперсного матеріалу при підвищених температурах майже повністю визначається процесами променистого теплообміну. В умовах високих температур промениста складова теплопровідності є визначальною при будь-якому тиску газу-наповнювача.

Вплив анізотропії виявляється в том, що у напрямі зусилля пресування теплопровідність пресованих матеріалів (у тому числі ПС) вище за теплопровідність в перпендикулярному напрямку. Обробка одного компоненту іншим, спосіб введення компонентів (у вигляді порошку або розчину), технологія пресування (з полімеризованою зв'язкою або полімеризацією після пресування) тощо також впливають на теплопровідність системи.

Розмір частинок не має істотного впливу на ефективну теплопровідність насипних матеріалів, а для пресованих ПС вплив розміру частинок стає помітним.

Крім того, на ефективну теплопровідність дисперсної системи не впливають екзотермічні або ендотермічні ефекти, які виникають при нагріві або охолодженні.

Експериментальні дані по теплопровідності компонентів.
Теплофізичні властивості компонентів ПС (KNO_3 , NaNO_3 , алюмінієвого порошку в насипному вигляді) вивчалися різними методами, основними з яких були методи регулярного режиму 1-го і 2-го роду (табл. 1.16). При вивченні температурної залежності коефіцієнтів теплопровідності

пресованих алюмінієвих і алюмінієво-магнієвих порошків різних марок було встановлено, що коефіцієнт теплопровідності цих металів росте із збільшенням густини і температури.

Таблиця 1.16 – Теплофізичні властивості деяких компонентів ПС

Найменування	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	K_Y	$T, \text{К}$	c	a^2	λ
				$10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$10^7 \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
1	2	3	4	5	6	7
KNO ₃	1260	0,6	310	0,9	1,55	0,174
NaNO ₃	1380	0,41	310	1,07	1,64	0,244
ПА – 4	насипний	–	–	0,925	2,96	0,366

Результати вимірювань теплопровідності пресованих окислювачів показано на рис. 1.23.

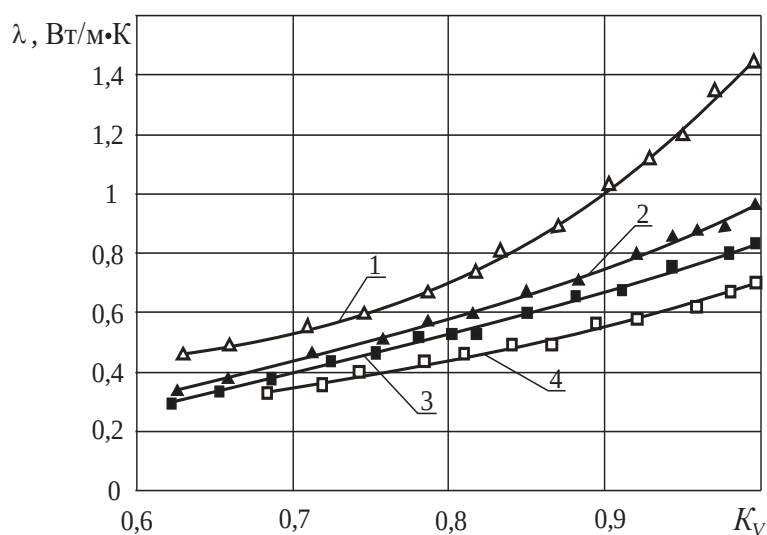


Рисунок 1.23 – Теплопровідність NaNO₃ (1), KNO₃ (2), Sr(NO₃)₂ (3), Ba(NO₃)₂ (4).

В табл. 1.17 наведено коефіцієнти теплопровідності окислювачів, отримані екстраполяцією експериментальних значень до $K_Y = 1$.

Як видно з табл. 1.17, експериментальні значення теплопровідності пресованих порошків при $K_y = 1$, приблизно вдвічі нижче розрахункових значень, отриманих теоретичним шляхом для монокристалів (слід підкреслити, що експериментальні значення теплопровідності, які отримані для монокристалів, також значно нижче розрахункових, але дещо вище, ніж для пресованих порошків).

Таблиця 1.17 – Коефіцієнти теплопровідності λ пресованих окислювачів при $K_y = 1$

Окислювач	λ	λ розрахункові (монокристал)
	Вт/(м·К)	Вт/(м·К)
NaNO ₃	1,55	3,81
KNO ₃	0,922	–
Sr(NO ₃) ₂	0,797	1,83
Ba(NO ₃) ₂	0,712	1,57

Вплив дисперсності на коефіцієнт теплопровідності NaNO₃ показано в табл. 1.18, звідки витікає, що із збільшенням розміру частинок окислювача теплопровідність дещо зростає.

Таблиця 1.18 – Залежність теплопровідності λ (10^2 Вт/(м·К)) NaNO₃ від дисперсності при $K_y = 0,9$

Фракція, мкм	λ
400 – 200	1,21
200 – 160	1,205
160 – 100	1,195
100 – 50	1,192
менше 50	1,182

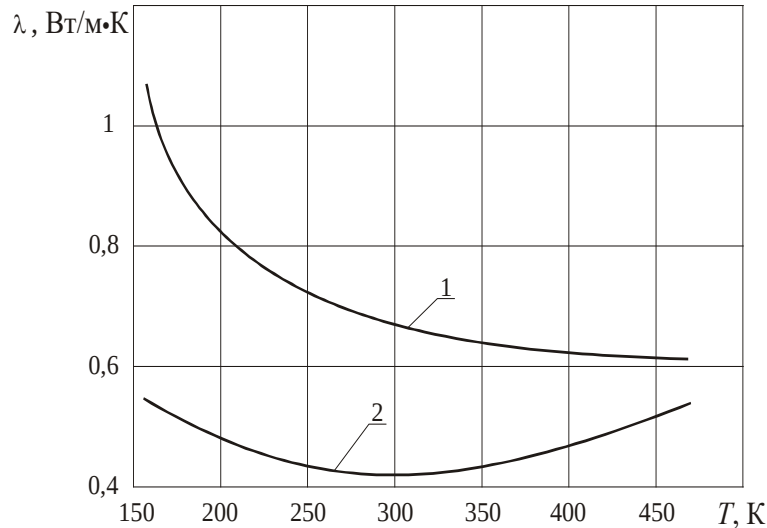


Рисунок 1.24 – Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності λ калієвої селітри: 1 – $K_Y = 1$; 2 – $K_Y = 0,85$.

Результати визначення температурної залежності коефіцієнта теплопровідності KNO_3 показані на рис. 1.24. Досліди проводилися на установці, оснований на модифікованому методі регулярного режиму 1-го роду. Коефіцієнт ущільнення K_Y при пресуванні складав 0,81; 0,85, 0,897; 0,916; 0,955. Залежність $\lambda = f(T)$, отримана при $K_Y = 1$ екстраполяцією експериментальних даних до нульової пористості, має убуючий характер і змінюється від 1,12 Вт/(м·К) до 0,56 Вт/(м·К) в інтервалі температур від 150 К до 450 К. Крива $\lambda = f(T)$ при $K_Y = 0,85$ має мінімум при $T = 300$ К. Збільшення λ при $T > 300$ К можна пояснити як зростанням теплопровідності повітря, що знаходиться в порах, так і поліпшенням контакту між частинками окислювача.

Експериментальні дані по теплопровідності сумішей компонентів.
Результати дослідження (табл. 1.19) коефіцієнтів теплопровідності і температуропровідності подвійних сумішей KNO_3 + ідитол и KNO_3 + каніфоль показали, що λ зростає приблизно у 5 разів при зміні K_Y відповідно від 0,43 до 0,86 та від 0,46 до 0,84. Суміш KNO_3 + ідитол на 25...35 % теплопровідніша суміші KNO_3 + каніфоль та у 2,5 – 2,7 разу менш теплопровідна, ніж суміш KNO_3 + магній. При тих же межах зміни

K_y коефіцієнт температуропровідності α^2 зростає для суміші KNO_3 + ідитол у 1,8 разу, для суміші KNO_3 + каніфоль – у 2,6 разу.

Таблиця 1.19 – Теплофізичні властивості ПС

Компоненти	Масова частка, %	Густина, кг/м ³	c	α^2	λ
			$10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\frac{10^7 \text{ м}^2}{\text{с}}$	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
KNO_3	85,8	832	0,943	1,23	0,0965
ідитол	14,2	1660	1,298	2,2	0,473
KNO_3	87,5	872	0,897	0,905	0,071
каніфоль	12,5	1572	1,025	2,36	0,38

При дослідженні теплопровідності великої кількості литвових композицій горючо-зв'язуючих з порошками алюмінію (ПАК – 3, ПП – 1, ПП – 2, ПП – 2, ПП – 3, ПП – 4, ПА – 1, ПА – 2, ПА – 3, ПА – 4, АСД – 4, частинки голчатої форми) та алюмінієво-магнієвого сплаву (ПАМ – 2, ПАМ – 5), титана, цирконію, було встановлено, що не існує однозначної відповідності між теплопровідністю композиції і металу, що входить в її склад – суміш, що містить метал з більшою теплопровідністю, при рівному об'ємному співвідношенні компонентів може бути менш теплопровідною, ніж суміш, що містить метал з меншою теплопровідністю. Те ж саме можна сказати про вплив дисперсності металевих порошків – далеко не завжди суміш, що містить більш дрібні частинки, менш теплопровідна, ніж суміш, що містить більш крупні частинки. Вирішальний вплив може мати форма частинок (розгалужена і лускова форма частинок сприяє підвищенню теплопровідності за рахунок поліпшення міжчасткових контактів) і наявність оксидної плівки. Так, теплопровідність сумішей на алюмінієвій пудрі у 2...3 рази вище за теплопровідність сумішей на алюмінієвому порошку ПА (що має більш крупні частинки).

Теплопровідність сумішей на магнієвому порошку на 14 % вище теплопровідності сумішей на алюмінієвому порошку, хоча теплопровідність магнію на 37 % нижче, ніж алюмінію. Теплопровідність сумішей на титані (який менш теплопровідний, ніж цирконій), дещо вище, ніж сумішей на алюмінієвому порошку ПА – 4. Теплопровідність сумішей на алюмінієво-магнієвому сплаві ПАМ приблизно на 25 % нижче, ніж сумішей на алюмінієвому порошку.

При дослідженні теплопровідності пресованих подвійних сумішей порошків алюмінію, магнію, сплаву алюміній – магній з окислювачами – нітратом натрію ($\lambda = 1,55 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) та нітратом калію ($\lambda = 0,922 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), які по своїй теплопровідності охоплюють практично весь діапазон зміни цієї характеристики окислювачів ПС, було встановлено, що при одному і тому ж металевому пальному теплопровідність пресованих сумішей тим вище, чим вище теплопровідність окислювача (табл. 1.20). При одному і тому ж окислювачі теплопровідність суміші за природою горючого зростає у ряді ПАМ, ПА.

Таблиця 1.20 – Теплопровідність λ подвійних сумішей окислювач – металеве пальне (Вт/(м·К))

Окислювачі		KNO ₃					NaNO ₃				
Коефіцієнт ущільнення		0,7	0,8	0,9	0,95	1,0	0,7	0,8	0,9	0,95	1,0
Пальне	Масова частка пального, %										
ПАМ – 4	30	0,545	0,817	1,13	1,36	1,68	0,672	1,17	1,76	2,35	3,02
	50	0,870	1,05	1,55	1,89	2,36	0,840	1,42	2,47	3,35	–
	80	0,900	1,59	2,85	3,68	–	1,01	2,18	4,10	5,45	–
ПА – 4	30	0,795	0,964	1,42	1,67	2,30	0,436	1,43	2,22	2,72	3,56
	50	1,34	1,76	2,93	3,44	4,36	1,51	2,85	4,40	5,23	6,08
	80	2,51	3,60	9,22	12,1	16,3	2,8	6,08	11,5	17,6	–

Експериментальне вивчення залежності теплопровідності від температури для багатокомпонентних ПС показало, що спостерігається монотонне зростання коефіцієнта теплопровідності при збільшенні температури. На рис. 1.25, 1.26 наведено температурну залежність коефіцієнта теплопровідності сумішей № 1 і № 2 (табл. 1.21) при різних значеннях густини. Можна припустити, що вплив температури на характер залежності коефіцієнта теплопровідності від пористості є мінімальним. Це припущення підтверджується тим фактом, що криві $\lambda = f(T)$, які описують теплопровідність вказаних сумішей, залишаються еквідистантними при різних значеннях густини (або K_v). Така поведінка вказує на те, що пористість суміші, а не температура, відіграє визначальну роль у формуванні її теплопровідних властивостей.

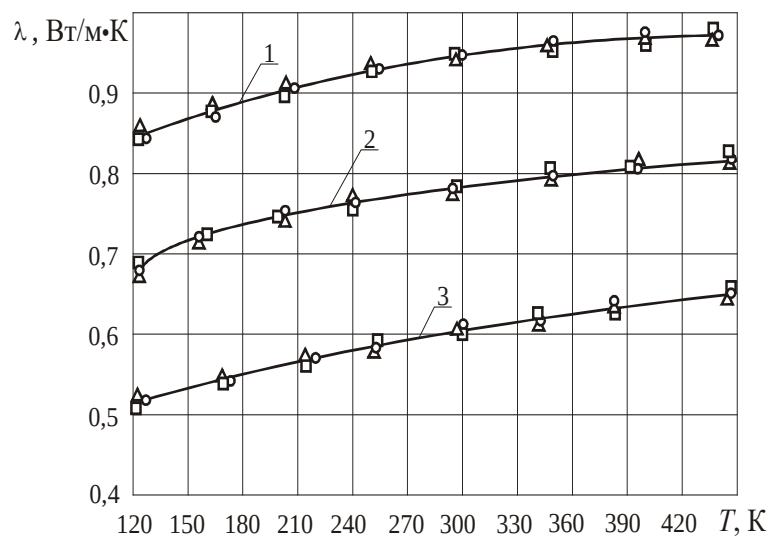


Рисунок 1.25 – Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності λ суміші № 1 при різних значеннях густини: 1 – $\rho = 2710 \text{ кг/м}^3$; 2 – $\rho = 2640 \text{ кг/м}^3$; 3 – $\rho = 2560 \text{ кг/м}^3$.

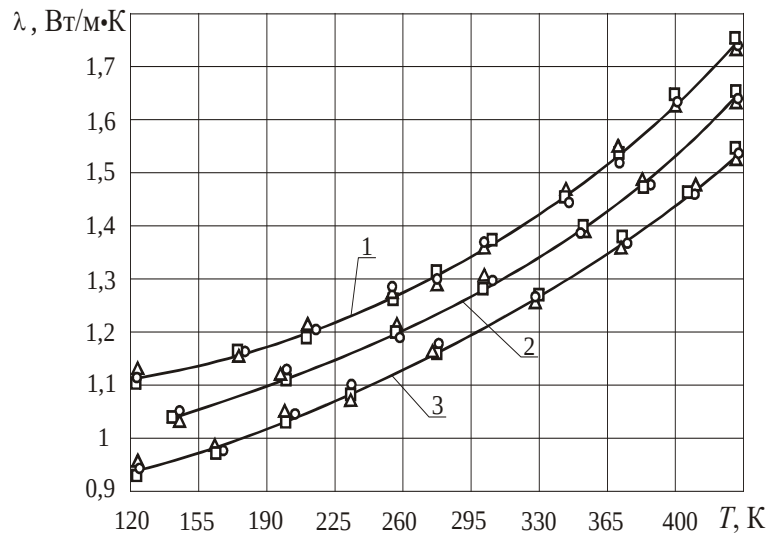


Рисунок 1.26 – Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності λ суміші № 2 при різних значеннях густини: 1 – $\rho = 2360 \text{ кг/м}^3$; 2 – $\rho = 2280 \text{ кг/м}^3$; 3 – $\rho = 2209 \text{ кг/м}^3$.

Таблиця 1.21 – Склад випробуваних ПС

Компоненти	Вміст по масі, %	
	Суміш № 1	Суміш № 2
ПА – 3	15	20
ПАМ – 3	–	20
NaNO ₃	29	15
Sr(NO ₃) ₂	–	40
Залізна окалина	40	–
Ферросиліцій ФС – 75	15	–
Оліфа	1	–
Стеарат калію	2	1
Полівінілхлорид	–	4

Коефіцієнти теплопровідності композицій збільшуються, не зважаючи на те, що коефіцієнти теплопровідності окремих компонентів з підвищенням температури зменшуються. Спроба пояснити збільшення коефіцієнта теплопровідності композицій із зростанням температури збільшенням теплопровідності повітря, що знаходиться в порах зразків, не є обґрунтованою, оскільки наближений розрахунок показує, що внесок теплопровідності повітря в загальну теплопровідність композиції не може бути таким значним. Крім того, при підвищенні температури відбувається збільшення розмірів плям фактичного контакту, яке можна врахувати, знаючи характер залежності модуля пружності даного матеріалу від температури.

При цьому, існує ще ряд чинників, що впливають на хід температурної залежності коефіцієнта теплопровідності реальних ПС, але навіть два вказаних вище чинники не дозволяють аналітично вирішити задачу про вплив температури на теплопровідність ПС.

1.8.2 Теплоємність сумішей

Теплоємність речовини визначається як енергія, необхідна для підвищення температури речовини на одиничний температурний інтервал. В практичних розрахунках використовується питома теплоємність, віднесена до одиниці маси речовини. Питома теплоємність твердих речовин практично не залежить від густини і структурно-механічних чинників і однакова для монолітних зразків і порошків. Оскільки ПС є механічними сумішами різних речовин, то можна вважати, що для оцінки їх теплоємності можна застосовувати адитивну формулу:

$$c_{см} = \sum_i c_i \cdot x_i, \quad (1.14)$$

де c_i та x_i – питома теплоємність і вміст i -го компонента по масі.

Теплоємність твердих речовин, як правило, збільшується із зростанням температури. В області фазових переходів теплоємність чистих речовин різко зростає і може прямувати у нескінченність.

Застосування адитивної формули значно спрощується завдяки тому, що теплоємності окремих компонентів системи мають невеликі відмінності — їх величини варіюються лише в межах одного порядку (300...2000 Дж/(кг·К)). Крім того, ці компоненти характеризуються подібною похибкою визначення теплоємності та близьким характером залежності теплоємності від температури. Завдяки цим особливостям адитивна формула стає зручним інструментом для оцінки теплоємності сумішей у широкому діапазоні температур.

1.8.3 Коефіцієнт теплового розширення сумішей

Коефіцієнт теплового розширення (КТР) визначає зміну розмірів тіл під дією тепла. Розрізняють об'ємний і лінійний КТР. Об'ємний КТР визначається із співвідношення

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}, \quad (1.15)$$

де V – об'єм тіла.

Лінійний КТР визначається із співвідношення

$$\alpha_T = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}, \quad (1.16)$$

де l – довжина тіла.

Лінійний і об'ємний КТР зв'язані співвідношенням

$$\beta = \alpha_{T_1} + \alpha_{T_2} + \alpha_{T_3}, \quad (1.17)$$

де α_{T_i} ($i = 1, 2, 3$) – лінійні КТР уздовж трьох координатних осей. Для ізотропної речовини $\beta = 3\alpha_T$.

Оскільки об'єм є адитивною величиною, тобто

$$V_{cm} = \sum_i V_i, \quad (1.18)$$

то співвідношення (1.15) можна записати таким чином:

$$\beta_{cm} = \sum_i \frac{V_i}{V_{cm}} \cdot \frac{1}{V_i} \cdot \frac{dV_i}{dT} = \sum_i y_i \cdot \beta_i; \quad (1.19)$$

$$\alpha_{T_{cm}} = \sum_i y_i \cdot \alpha_{T_i}, \quad (1.20)$$

де y_i і α_{T_i} – відповідно об'ємний вміст і КТР i -го компонента. Для розрахунку КТР ПС, які є механічною сумішшю різних компонентів, можна застосовувати адитивну формулу (1.20).

Проте, необхідно відзначити, що використання адитивної формули не у всіх випадках дає достатньо точні результати:

1) через велику відмінність в значеннях КТР окремих компонентів ($5 \dots 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для металів та неорганічних окислювачів, і $50 \dots 500 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для органічних сполук і полімерів);

2) через сильну температурну залежність КТР компонентів, особливо в області фазових переходів;

3) через можливий вплив пористості, тиску пресування і інших чинників на КТР суміші.

У зв'язку з цим, необхідні експериментальні дослідження КТР складів і індивідуальних компонентів, відомості про які в літературі відсутні. Як приклад наведемо результати розрахунку по адитивній формулі лінійного КТР ПС при температурі 263 К (табл. 1.22).

Таблиця 1.22 – Результати розрахунку по адитивній формулі лінійного КТР ПС № 3 ($T = 263$ К)

Найменування компонента	Вміст в суміші		$\alpha_T \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_{T_i} y_i$
	По масі	За об'ємом		
ПАМ – 4	0,4	0,372	21,15	7,87
МПФ – 3	0,32	0,368	25,33	7,32
Фторопласт – 4	0,21	0,189	96,7	18,27
Фторопласт – 3	0,07	0,071	67,6	4,80

Для даного випадку, як впливає з результатів розрахунку, похибка розрахункового визначення КТР – порядку 10 %. Ця похибка співставна з похибками технічних засобів, вживаних для експериментального визначення КТР.

Експериментальні дані по визначенню коефіцієнта теплового розширення компонентів. Для дослідження температурної залежності коефіцієнта теплового розширення (КТР) були виготовлені зразки шляхом ущільнення порошків неорганічних компонентів за умов нормальної температури навколишнього середовища. Основні фізико-хімічні характеристики досліджених зразків наведено в таблиці 1.23.

Вимірювання КТР проводили в широкому температурному діапазоні — від 90 до 380 К. Для кожного зразка було отримано від 25 до 30 експериментальних значень, що забезпечує достатню точність і достовірність результатів. Температурний крок між окремими точками вимірювання становив від 5 до 25 К, залежно від ділянки кривої та характеру зміни параметра.

Особливу увагу приділено області температур 290–380 К, де вимірювання здійснювали як при нагріванні, так і при охолодженні зразків. Це дозволило виявити можливі термічні гістерезиси, оцінити стабільність структури матеріалу та уточнити поведінку КТР у зоні, близькій до умов експлуатації.

Таблиця 1.23 – Характеристики досліджених зразків

<u>Компоненти</u>	Вміст у % по масі	Тиск пресування, 10 ⁵ Па	Густина ρ , кг/м ³	Коефіцієнт ущільнення, K_y
Порошок алюмінієвий ПА – 1 (ГОСТ 6058 – 73)	99	4905	2500	0,93
Порошок алюмінієво-магнієвого сплаву ПАМ – 1 (ГОСТ 5593 – 69)	98	3433	1600	0,75
Нітрат азотнокислий (ГОСТ 828 – 68)	99,5	4905	2160	0,96
Калій азотнокислий (ГОСТ 19790 – 74)	99,85	4905	2000	0,95
Стронцій азотнокислий (ГОСТ 2820 – 73)	99	3433	2600	0,90
Барій азотнокислий (ГОСТ 1713 – 72)	99,5	3433	2800	0,88

У таблиці 1.24 наведено рівняння, що описують температурну залежність коефіцієнта теплового розширення (КТР) досліджених речовин, отримані методом найменших квадратів. Виявлено, що в межах розкиду експериментальних даних КТР ущільнених порошків алюмінію та магнію є незалежним від дисперсності частинок і збігається з довідковими значеннями, характерними для монолітних зразків цих металів. Це свідчить про те, що при ущільненні порошків алюмінію та магнію до високої щільності, їх термоупругі властивості наближаються до властивостей суцільного матеріалу, а вплив мікроструктурних особливостей, зумовлених дисперсністю, на теплове розширення є незначним. Такий результат підтверджує можливість використання ущільнених порошкових

матеріалів у конструкціях, де важливо забезпечити передбачувану термічну поведінку, аналогічну до традиційних монолітних металів.

Таблиця 1.24 – Рівняння для температурної залежності КТР досліджених речовин

Компонент	Рівняння для температурної залежності КТР, $\alpha_T \cdot 10^6$, K ⁻¹	Інтервал температур, K	Середнє відхилення, %
Порошок алюмінієвий	$24,81 + 8,788 \cdot 10^{-3} T - 1,3715 \cdot 10^{-3} T^2$	90 – 380	1,9
Порошок алюмінієво-магнієвого сплаву	$27,40 + 1,31 \cdot 10^{-3} T - 1,731 \cdot 10^{-3} T^2$	90 – 380	3,0
Калій азотнокислий	$18,78 - 6,748 \cdot 10^{-2} T - 1,479 \cdot 10^{-4} T^2$	90 – 276	2,4
Натрій азотнокислий	$11,78 - 0,149 T - 8,627 \cdot 10^{-4} T^2$	90 – 380	5,5
Калій азотнокислий	$204,60 - 1,644 T + 3,808 \cdot 10^{-3} T^2$	216 – 380	7,1
Стронцій азотнокислий	$31,58 + 6,367 \cdot 10^{-3} T - 1,602 \cdot 10^{-3} T^2$	90 – 380	3,3
Барій азотнокислий	$19,45 + 5,037 \cdot 10^{-3} T - 1,067 \cdot 10^{-3} T^2$	90 – 380	3,1

З огляду на це, довідкові значення КТР для титану, цирконію та інших металів також можуть використовуватися у практичних розрахунках без необхідності додаткових експериментів із ущільненими порошками. Це дозволяє значно спростити оцінку властивостей матеріалів у широкому температурному діапазоні.

КТР азотнокислого калію, починаючи з 300 K, різко збільшується, що пояснюється близькістю до температури фазового переходу (402 K). Тому результати вимірювань КТР азотнокислого калію апроксимовані двома рівняннями.

Експериментальні дані по визначенню коефіцієнта теплового розширення компонентів сумішей. Результати вимірювань КТР трьох ПС (№№ 1, 2 і 3, рецептури були наведені в табл. 1.21, 1.22) показано на рис. 1.27. Властивості індивідуальних компонентів мають великий вплив на розширення ПС при нагріві. Так, суміш № 3, що містить 21 %

фторопласту – 4, має пік лінійного розширення при температурі ~ 293 К. Фазовим переходом із стрибком густини у фторопласті – 4 пояснюється і та обставина, що суміші з високим вмістом фторопласту – 4 значно змінюють свої розміри при зберіганні (температура зберігання коливається біля температури фазового переходу). Значна залежність КТР від температури для сумішей № 1 і № 2 пояснюється наявністю в них натрієвої селітри. При вимірюванні КТР вказаних ПС була знайдена усадка цих сумішей при фіксованій температурі (313...373 К), що істотно утрудняло проведення експерименту. Так, для сумішей № 1 і № 2 усадка при температурі 353...373 К доходила до $1,4 \cdot 10^{-10}$ м/с.

Аналогічний вплив властивостей компонентів спостерігається при дослідженні ПС, що містить органічні зв'язуючі – ідитол, оліфу. Так, при температурах 300 К і вище виявляється великий розкид результатів вимірювання КТР подвійних сумішей алюмінію з ідитолом. Для зразка № 1 складу АІ – 20 і зразка складу АІ – 10 спостерігалася усадка, а зразок № 2 складу АІ – 20, починаючи з температури 288 К, продовжував розширятися і після годинної витримки при заданій температурі.

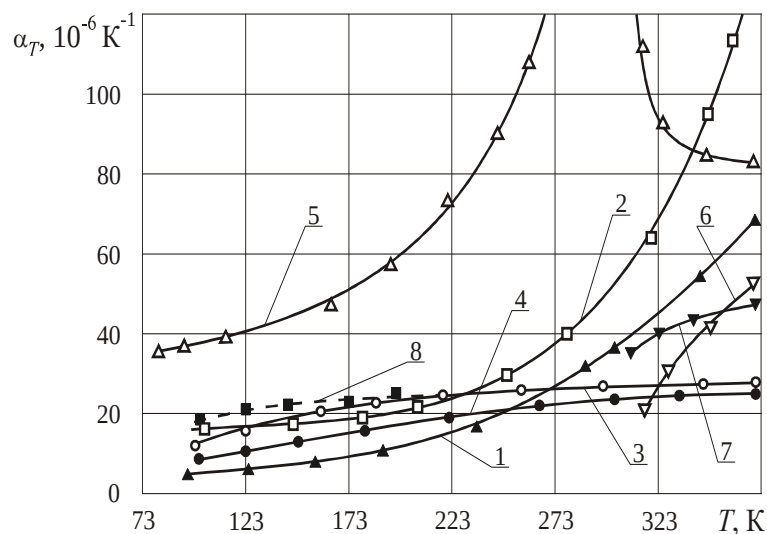


Рисунок 1.27 – Залежність КТР ПС і індивідуальних компонентів від температури: 1 – натрієва селітра; 2 – калієва селітра; 3 – магнієвий порошок МПФ – 1; 4 – алюмінієвий порошок ПА – 1 і ПА – 4; 5 – фторопласт – 4; 6 – суміш № 1; 7 – суміш № 2; 8 – суміш № 3.

Результати низькотемпературних і високотемпературних вимірювань не узгоджуються між собою. Екстраполяція залежності низькотемпературних вимірювань КТР до температури 300 К дає $\alpha_T = 52,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для складу АІ – 20 та $\alpha_T = 42,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для складу АІ – 10, а екстраполяція високотемпературних вимірювань дає відповідно $\alpha_T = 32,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та $\alpha_T = 28,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При температурі 341...344 К залежність КТР сумішей має характерну пікоподібну форму, що свідчить про структурне перетворення в ідитолі.

КТР суміші залежить від теплової передісторії зразка. Вимірювання КТР зразка № 1 проводили в послідовності: нагрівання від 293 К до 380 К, охолодження до 293 К, повторний нагрів до 380 К і охолодження до 293 К. Після цього зразок був охолоджений до температури рідкого азоту і вимірювання КТР проводили при східчастому нагріві зразка до 340 К. Зразок № 2 був відразу охолоджений до температури рідкого азоту, і вимірювання проводили при нагріві з кроком 102 К до температури 380 К. В області температур 293 – 380 К результати першої серії вимірювань зразків № 1 і № 2 співпадають і лежать вище за значення, розраховані по адитивній формулі. Повторні вимірювання КТР зразка № 1 дають більш низькі результати. В області низьких температур КТР суміші нижче за значення, розраховані по адитивній формулі. При $T < 230 \text{ K}$ КТР зразка № 1 більше КТР зразка № 2, причому в цій області КТР суміші менше КТР алюмінію і перхлорату калію, тобто КТР оліфи мають негативні значення.

Таким чином, невеликі добавки органічних зв'язуючих призводять до істотної зміни КТР суміші. Вплив зв'язуючих на КТР суміші залежить від способу введення зв'язуючого в суміш, теплової передісторії зразка і може бути різним для різних партій зв'язуючого.

ГЛАВА 2. НЕОБХІДНІ ВІДОМОСТІ З ТЕРМОДИНАМІКИ

Теоретичні методи розрахунку основних характеристик процесу горіння конденсованих сумішей металічних палив з різними окислювачами та добавками органічних речовин (металізовані конденсовані суміші (МКС)), до яких належать температура та склад продуктів згорання, швидкість розвитку процесу горіння, межі його розповсюдження або переходу у нестійкі, вибухонебезпечні режими протікання тощо, знаходять широке застосування у практиці проектування різних виробів народного господарства та військової техніки (тверді металізовані ракетні палива (ТМРП), піротехнічні засоби на основі нітратно-металічних сумішей (НМС) різного призначення (фейерверочні, освітлювальні, сигнальні, імітаційні, трасуючі, ІЧ-випромінювачі тощо)). При цьому по вмісту металічного пального МКС діляться на суміші з невеликим його вмістом (до 15...20 %), до яких відносяться, в основному, ТМРП, та на суміші з великим вмістом металу (до 60...70 %) – це різноманітні НМС. Особливий інтерес для розробників виробів представляють методи розрахунку температури та складу продуктів згорання МКС (наприклад, вмісту високотемпературних конденсованих продуктів, серед яких важливе значення має неокислений метал), які дозволяють на стадії проектування та стендових випробувань оцінити потенціальну енергетичну ефективність виробів, а також їх пожежну небезпеку, оскільки при спрацьовуванні виробів вказані продукти згорання розлітаються з великими швидкостями в різні боки. 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 вказаних розрахунків необхідні дані про індивідуальні властивості речовин у

вихідному стані, механізми та швидкості хімічних реакцій, які не для усіх речовин відомі в теперішній час. Термодинамічні методи, які ідеалізують процес горіння, є зараз основним засобом отримання інформації про температуру та склад продуктів згорання різних МКС. Широкі експериментальні дослідження процесу горіння МКС показують, що фізико-хімічні процеси, які протікають у полум'ях піротехнічних сумішей, набагато складніші, ніж для ТМРП. Тому спочатку будуть розглянуті методи термодинамічного розрахунку температури та складу продуктів згорання ТМРП, оскільки вони добре вивчені та широко апробовані на практиці. Далі ці методи будуть розвинуті для розглядуваних піротехнічних нітратно-металічних сумішей шляхом врахування суттєвої фазової нерівноважності, яка спостерігається у полум'ях МКС з високим вмістом металічного пального. Для цих сумішей також будуть представлені результати термодинамічних розрахунків та буде наведено аналіз впливу технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окислювача, вмісту у вихідній суміші добавки органічної речовини) та зовнішніх умов (тиску, складу та властивостей навколишнього середовища тощо) на температуру та склад продуктів згорання (газоподібні продукти, високотемпературний конденсат та вміст в ньому неокисленого металу).

2.1 Рівняння стану, внутрішня енергія, ентальпія та ентропія ідеального газу

Газ, що рухається, в кожний момент часу та в кожній точці простору характеризується трьома параметрами стану – тиском P , густиною ρ , температурою T та трьома компонентами швидкості v : v_x , v_y , v_z . Ідеальний газ підпорядковується рівнянню стану Клапейрона – Менделєєва:

$$v = g\rho \frac{R_0}{M} T, \quad (2.1)$$

де M – молекулярна маса газу, R_0 – універсальна газова стала, $R_0 = 8,31$ Дж/моль·К.

Нагадаємо, що моль – така кількість газу в грамах, яка дорівнює його молекулярній масі. При невеликих тисках газу, що утворюються при згоранні суміші, з достатньою точністю підпорядковуються рівнянню стану ідеальних газів. Рівняння стану частіше записується у вигляді:

$$P = g\rho RT, \quad (2.2)$$

де

$$R = \frac{R_0}{M}. \quad (2.3)$$

Важливу роль в газодинамічних розрахунках грає відношення питомої теплоємності газу при сталому тиску c_P до його питомої теплоємності при сталому об'ємі c_V , яке називається показником адіабати:

$$k = \frac{c_P}{c_V}. \quad (2.4)$$

Згідно визначення, внутрішня енергія 1 кг газу – питома внутрішня енергія – виражається формулою

$$u = u_0 + L + \int_0^T c_V dT, \quad (2.5)$$

де u_0 – питома внутрішня енергія при нульовій температурі, L – теплота поліморфних перетворень та сума прихованих теплот плавлення та пароутворення.

Згідно першого закону термодинаміки теплота dq , яка підведена до 1 кг газу за час dt , йде на підвищення його внутрішньої енергії та на роботу розширення:

$$dq = du + A \cdot Pd \left(\frac{1}{g\rho} \right), \quad (2.6)$$

де $A = 0,0098$ кДж/кг·м – тепловий еквівалент роботи. Це рівняння справедливо як для газу, що рухається, так й для нерухомого газу.

З першого закону термодинаміки впливає формула Майєра

$$c_P - c_V = A \cdot R, \quad (2.7)$$

з якої випливає

$$c_V = \frac{A \cdot R}{k-1}; \quad c_P = \frac{k \cdot A \cdot R}{k-1}. \quad (2.8)$$

Питома ентальпія газу визначається формулою

$$H = u + \frac{A \cdot P}{g \cdot \rho}. \quad (2.9)$$

Для ідеального газу

$$H = u + A \cdot R \cdot T = u_0 + L + \int_0^T c_p dT. \quad (2.10)$$

Сенс введення ентальпії полягає в тому, що при сталому адіабатичному одномірному русі закон збереження енергії формулюється як сталість суми ентальпії та кінетичної енергії (рівняння Бернуллі).

Будь-яка зміна параметрів газу P , ρ та T називається термодинамічним процесом. Адіабатичний процес характеризується відсутністю притоку тепла ($dq = 0$).

При адіабатичному зворотному процесі ідеального газу маємо рівняння Пуассона:

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^k = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (2.11)$$

Тут індекс “0” відноситься до початкового стану газу.

Ентропія S 1 кг газу – питома ентропія – для зворотних процесів визначається рівнянням $dS = \frac{dq}{T}$, яке для ідеального газу можна записати у вигляді

$$S - S_0 = \int_{(0)}^{(1)} \frac{dq}{T} = \int_{(0)}^{(1)} \frac{du + A \cdot P d\left(\frac{1}{g\rho}\right)}{T}. \quad (2.12)$$

Другий закон термодинаміки свідчить, що ентропія замкненої системи ніколи не зменшується ($S \geq S_0$).

Підінтегральний вираз у (2.12) є повним диференціалом. Тому приріст ентропії $S - S_0$ при безперервному процесі не залежить від шляху інтегрування, а залежить тільки від початкового та кінцевого стану розглядуваної маси газу. Інтегруючи (2.12), використовуючи рівність (2.5) та рівняння стану (2.2), отримуємо вираз для ентропії ідеального газу (при $c_V = \text{const}$):

$$S = S_0 + c_V \cdot \ln \left(\frac{P \cdot \rho_0^k}{\rho^k \cdot P_0} \right). \quad (2.13)$$

Для ізоентропічного процесу $S = S_0$ та $\frac{P}{\rho^k} = \frac{P_0}{\rho_0^k}$. Це означає, що безперервний адіабатичний процес є в той же час й ізоентропічним та навпаки.

2.2 Термодинамічні функції

Крім внутрішньої енергії u , ентальпії H та ентропії S , до характеристичних термодинамічних функцій відносяться вільна енергія F та термодинамічний потенціал G , які визначаються рівностями:

$$\left. \begin{aligned} F &= u - T \cdot S, \\ G &= H - T \cdot S = u - T \cdot S + A \cdot P \cdot W, \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

де A – термічний еквівалент роботи; W, P, S, T – об’єм, тиск, ентропія та температура 1 кг речовини.

Перший закон термодинаміки, що виражається рівністю

$$dQ = du + A \cdot P \cdot dW + A \cdot dL, \quad (2.15)$$

встановлює зв’язок між приростом теплоти, що підводиться ззовні до системи dQ та приростами внутрішньої енергії du , роботи розширення $P \cdot dW$ та внутрішньої (технічної) роботи dL , яка здійснюється газом.

Таким чином, перший закон, встановлюючи кількісні співвідношення між приростами енергій різних видів в будь-якому процесі, не містить ніяких вказівок про реально можливий напрямок цих приростів. Це питання вирішується другим законом термодинаміки, який стверджує, що будь-які процеси, які відбуваються в замкненій системі, можуть розвиватися тільки в напрямку зростання ентропії.

В випадку зворотності процесу підводу тепла приріст ентропії як функції стану визначається інтегралом

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{зв}}{T}, \quad (2.16)$$

або у диференціальній формі

$$dS = \frac{dQ_{зв}}{T}. \quad (2.17)$$

Величина $\frac{dQ}{T}$ називається приведеною теплотою елементарного процесу.

В круговому зворотному процесі безперервному процесі без зовнішньої (технічної) роботи параметри стану системи на початку та в кінці процесу співпадають. Інтегруючи обидві частини рівності

$$\frac{dQ_{36}}{T} = \frac{du}{T} + \frac{A \cdot P}{T} \cdot dW = c_V \cdot \frac{dT}{T} + A \cdot R \cdot \frac{dW}{W}$$

вздовж замкненої безперервної кривої, отримуємо

$$\oint \frac{dQ_{36}}{T} = 0. \quad (2.18)$$

Розглянемо тепер незворотний процес підводу тепла, що переводить систему з стану 1 у стан 2. Продовжимо процес зворотним чином до кругового, що переводить систему з стану 2 у стан 1. Очевидно,

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{незв}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{36}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{незв}}}{T} + S_1 - S_2. \quad (2.19)$$

Згідно другого закону термодинаміки $S_2 > S_1$ та сума приведених теплот у круговому незворотному процесі може бути тільки від'ємною:

$$\oint \frac{dQ_{\text{незв}}}{T} < 0. \quad (2.20)$$

Ліва частина рівності (2.19) як раз й представляє суму приведених теплот у незворотному процесі, тому

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ_{\text{незв}}}{T}, \quad (2.21)$$

або у диференціальній формі

$$dS > \frac{dQ_{\text{незв}}}{T}. \quad (2.22)$$

Об'єднуючи рівність (2.17) та нерівність (2.22), будемо мати

$$T \cdot dS \geq dQ, \quad (2.23)$$

або згідно першого закону термодинаміки

$$du \leq T \cdot dS - A \cdot P \cdot dW - A \cdot dL, \quad (2.24)$$

причому знаку рівності відповідає зворотний процес, знаку нерівності – незворотний.

Останні співвідношення можна розглядати як математичні формулювання другого закону термодинаміки. Зокрема, з них випливає, що при будь-якому процесі в замкненій системі, тобто при $dQ = 0$, ентропія ніколи не зменшується.

У нерівноважних самодовільних процесах (наприклад, при хімічних реакціях) ентропія прямує до максимуму, якому відповідає досягнення системою стану рівноваги. У рівноважних, а також у адіабатичних зворотних процесах ентропія є сталою.

З визначення питомої ентропії

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{A \cdot P}{T} \cdot d\left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (2.25)$$

випливає, що для ідеальних газів

$$S(P, T) = \int_{T_0}^T c_P \frac{dT}{T} - A \cdot R \cdot \ln P + \text{const.} \quad (2.26)$$

Для стану (P_0, T)

$$S(P_0, T) = \int_{T_0}^T c_P \frac{dT}{T} - A \cdot R \cdot \ln P_0 + \text{const.}$$

Теплоємності не залежать від тиску, тому

$$S(P, T) = S(P_0, T) - A \cdot R \cdot \ln \frac{P}{P_0}. \quad (2.27)$$

Цією формулою визначається зміна питомої ентропії при ізотермічних процесах, причому при зменшенні тиску ентропія зростає.

Напишемо рівності (2.14) та вираз для H у диференціальній формі:

$$\left. \begin{aligned} dH &= du + A \cdot P \cdot dW + A \cdot W \cdot dP, \\ dF &= du - T \cdot dS - S \cdot dT, \\ dG &= dH - T \cdot dS - S \cdot dT. \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

Підставляючи сюди du з нерівності (2.24) та переписавши його знову, отримуємо

$$\left. \begin{aligned} du &\leq T \cdot dS - A \cdot P \cdot dW - A \cdot dL, \\ dH &\leq T \cdot dS + A \cdot W \cdot dP - A \cdot dL, \\ dF &\leq -S \cdot dT - A \cdot P \cdot dW - A \cdot dL, \\ dG &\leq -S \cdot dT + A \cdot W \cdot dP - A \cdot dL. \end{aligned} \right\} \quad (2.29)$$

За цими співвідношеннями встановимо основні властивості ентальпії, вільної енергії та термодинамічного потенціалу.

Легко показати, що максимальна зовнішня робота, яку може здійснити система у ізобарично-ізоентропічному процесі, дорівнює зменшенню ентальпії, а у ізобарично-ізотермічному процесі дорівнює зменшенню термодинамічного потенціалу. Дійсно, з (2.29) для вказаних випадків випливає $A \cdot dL \leq -dH$ або $A \cdot dL \leq -dQ$ відповідно. При будь-яких незворотних самодовільних процесах, що здійснюються без віддачі зовнішньої роботи, вільна енергія досягає мінімуму при ізохорично-ізотермічному, а термодинамічний потенціал досягає мінімуму при ізобарично-ізотермічному процесі, причому у обох випадках мінімуму відповідає момент досягнення системою термодинамічної рівноваги.

Вільна енергія є граничним значенням тієї частини внутрішньої енергії, яка може бути перетворена у роботу при ізотермічному процесі. Це випливає з того, що у рівності $u = F + T \cdot S$ доданок $T \cdot S$ при $T = \text{const}$ не може бути зменшеним та, отже, перетвореним у зовнішню роботу.

Критерії можливості самодовільного процесу у замкненій системі до моменту досягнення рівноваги та критерії рівноваги наводяться у табл. 2.1.

Термодинамічні характеристики – внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія та термодинамічний потенціал – які віднесені до одиниці маси, є їх питомі значення, а взяті для одного моля речовини – молярні значення.

Таблиця 2.1 – Критерії можливості самодовільного процесу у замкненій системі до моменту досягнення рівноваги та критерії рівноваги

Умови процесу	Критерії можливості самодовільного процесу	Критерії рівноваги
$u = \text{const}, W = \text{const}$	$dS > 0$	Максимум S
$H = \text{const}, P = \text{const}$	$dS > 0$	Максимум S
$T = \text{const}, W = \text{const}$	$dF < 0$	Мінімум F
$T = \text{const}, P = \text{const}$	$dG < 0$	Мінімум G
$S = \text{const}, W = \text{const}$	$du < 0$	Мінімум u
$S = \text{const}, P = \text{const}$	$dH < 0$	Мінімум H

Аргументи ентропії та термодинамічних функцій як функцій стану у багатьох довідниках вказуються у вигляді індексів, наприклад $\Phi_T^* = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$, H_T^P , $S_{293,15}^0$, $H_{293,15}^0$ тощо, причому у останніх випадках верхній індекс означає стандартний стан речовини при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па. При цих позначеннях для молярної ентропії $\Phi_T^* = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$ газу при множенні рівності (2.27) на молекулярну масу M будемо мати

$$S_T^P = S_T^0 - R_0 \ln P, \quad (2.30)$$

де R_0 – універсальна газова стала, яка виражена у теплових одиницях.

Розглядають також функцію Φ_T^* , яка називається приведеним термодинамічним потенціалом та визначається формулою

$$\Phi_T^* = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}. \quad (2.31)$$

Приведений термодинамічний потенціал та ентропія володіють тією властивістю, що їх абсолютні значення можуть бути обчислені або встановлені експериментально, оскільки вони дорівнюють нулю при $T = 0$, в той же час як для функцій u , H , F та G можуть бути знайдені експериментально або обчислені тільки прирости при зміні температури.

З визначення приведенного термодинамічного потенціалу видно, що він відноситься до стандартного стану речовини та, отже, визначається тільки для тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Ентропія і приріст ентальпії та термодинамічного потенціалу виражаються через приведений термодинамічний потенціал та його похідні формулами:

$$\left. \begin{aligned} S_T^0 &= \Phi_T^* + T \frac{d\Phi_T^*}{dT}, \\ H_T^0 - H_0^0 &= T^2 \frac{d\Phi_T^*}{dT}, \\ G_T^0 - G_0^0 &= -T \cdot \Phi_T^*. \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

Ці формули легко отримати з (2.31), враховуючи співвідношення

$$\frac{dS_T^0}{dT} = \frac{c_P}{T}, \quad \frac{dH_T^0}{dT} = c_P, \quad G_T^0 = H_T^0 - T \cdot S_T^0, \quad G_0^0 = H_0^0 \quad (2.33)$$

та результат диференціювання рівності (2.31):

$$\frac{d\Phi_T^*}{dT} = \frac{dS_T^0}{dT} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dH_T^0}{dT} + \frac{H_T^0 - H_0^0}{T^2}. \quad (2.34)$$

При розрахунку рівноважного складу продуктів згорання суміші доводиться мати справу з ще одною важливою термодинамічною характеристикою – константою рівноваги хімічної реакції утворення речовини з атомів та зворотної реакції дисоціації, тобто розкладання цієї речовини на атоми.

Константа рівноваги, яка позначається звичайно k_P з індексом хімічної формули речовини, наприклад k_{PH_2O} , виражається через інші термодинамічні функції формулами

$$R_0 \cdot \ln k_P = \Delta S_T^0 - \frac{\Delta H_T^0}{T} = -\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta \Phi_T^* - \frac{\Delta H_0^0}{T}, \quad (2.35)$$

де Δ означає зміну відповідної термодинамічної величини в результаті реакції при температурі, вказаній нижнім індексом. За своїм визначенням константа рівноваги k_P є функцією тільки температури. Індекс P вказує на те, що концентрації вихідних речовин та продуктів реакції беруться у парціальних тисках. Очевидно, що знак $\ln k_P$ залежить від того, яка з двох реакцій – дисоціація або утворення речовини з атомів – вважається прямою а яка зворотною. В подальшому будемо вважати прямою реакцію дисоціації, оскільки саме для цієї реакції даються значення $\ln k_P$ у довідниках.

Термодинамічні функції та характеристики різних речовин, які залежать від температури, частіше за все виражають апроксимуючими поліномами, коефіцієнти яких наводяться у таблицях термодинамічних властивостей індивідуальних речовин.

Хімічні реакції супроводжуються поглинанням або виділенням тепла.

На відміну від правила знаків для теплоти, що підводиться, прийнятого у термодинаміці, в термохімії теплота вважається позитивною в екзотермічних та негативною в ендотермічних реакціях. Тому в термохімічних позначеннях при відсутності технічної роботи перший закон термодинаміки записується у вигляді

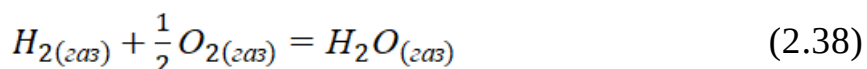
$$dQ = -(du + A \cdot P \cdot dW) = -(dH - A \cdot W \cdot dP). \quad (2.36)$$

Звідси безпосередньо випливає, що теплові ефекти реакції при сталому об'ємі Q_V та сталому тиску Q_P дорівнюють, відповідно, зміні внутрішньої енергії та ентальпії:

$$Q_V = -\Delta u = -(u_2 - u_1), \quad Q_P = -\Delta H = -(H_2 - H_1). \quad (2.37)$$

Згідно закону Гесса тепловий ефект хімічних реакцій залежить тільки від стану вихідних речовин та кінцевих продуктів та не залежить від характеру та кількості проміжних реакцій.

З точки зору хімічної термодинаміки кожна речовина характеризується певною ентальпією утворення, яка дорівнює за абсолютною величиною та протилежна за знаком тепловому ефекту реакції її утворення з елементів, ентальпії утворення яких (при певних умовах) приймаються рівними нулю. Наприклад, тепловий ефект Q_P реакції



при тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па та температурі 293,15 К дорівнює 242123 Дж/моль.

Отже, водяному газу повинна бути приписана ентальпія утворення, яка дорівнює - 242123 Дж/моль, що записується у вигляді

$$(\Delta H^0 f_{293,15})_{H_2O(г)} = - 242123 \text{ Дж/моль}. \quad (2.39)$$

В загальному випадку знак f_T при ΔH^0 вказує, що мова йде про ентальпію утворення при температурі T .

Абсолютні значення ентальпії будь-якої речовини можуть бути виміряні або обчислені тільки з точністю до довільної сталої. Для можливості проведення різних теплофізичних розрахунків та складення термодинамічних таблиць умовно приймається, що ентальпія утворення хімічних елементів у їх стійких станах при стандартних умовах ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па та $T = 293,15$ К) дорівнює нулю. Таким чином, наприклад, газам H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , F_2 та конденсованим речовинам C (графіт), Al , B , Mg , Fe , Li , Be при стандартних умовах приписується нульова ентальпія утворення. При цьому для будь-якої речовини замість абсолютної

ентальпії H_T^0 розглядається так звана повна ентальпія I_T^0 , що визначається виразом

$$I_T^0 = \Delta H^0 f_{293,15} + H_T^0 - H_{293,15}^0 \quad (2.40)$$

або

$$I_T^0 = \Delta H^0 f_{293,15} + H_T^0 - H_0^0 - (H_{293,15}^0 - H_0^0), \quad (2.41)$$

де $\Delta H^0 f_{293,15}$ – ентальпія утворення 1 моля речовини з елементів в стандартних умовах;

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T c_p dT. \quad (2.42)$$

Ця різниця ентальпій у багатьох джерелах називається фізичним тепловмістом.

2.3 Методи розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей з невеликими добавками металічних палих

2.3.1 Формули вихідної суміші та продуктів її згорання

Вихідний склад суміші звичайно виражають умовною хімічною формулою

$$(A_1)a_1(A_2)a_2 \dots (A_m)a_m, \quad (2.43)$$

де $A_1, A_2, \dots, A_m$ – атоми хімічних елементів, що входять у склад суміші; $a_1, a_2, \dots, a_m$ – числа грам-атомів відповідно елементів $A_1, A_2, \dots, A_m$ у складі 1 кг суміші.

Коли задано масовий склад суміші, тобто масові частки $q_{\text{сум}1}, q_{\text{сум}2}, q_{\text{сум}3}$, кожного елемента у складі суміші, то коефіцієнти умовної хімічної формули визначаються рівностями:

$$a_1 = \frac{1000q_{\text{сум}1}}{M_1}, a_2 = \frac{1000q_{\text{сум}2}}{M_2}, a_m = \frac{1000q_{\text{сум}m}}{M_m}, \quad (2.44)$$

де $M_1, M_2, \dots, M_m$ – атомні маси елементів. Для комбінованої суміші, окремі складові частини якої задаються хімічними формулами $(A_1)v_{1i}, (A_2)v_{2i}, \dots, (A_m)v_{mi}$ та масовими частками q_i , коефіцієнти $a_1, a_2, \dots, a_m$ умовної хімічної формули визначаються з рівностями

$$a_1 = \sum_i \frac{1000v_{1i}}{M^{(i)}} q_i, a_2 = \sum_i \frac{1000v_{2i}}{M^{(i)}} q_i, \dots, a_m = \sum_i \frac{1000v_{mi}}{M^{(i)}} q_i, \quad (2.45)$$

де $M^{(i)}$ – молекулярна маса i -ї складової частини суміші:

$$M^{(i)} = v_{1i}M_1 + v_{2i}M_2 + \dots + v_{mi}M_m. \quad (2.46)$$

Знайдемо для прикладу коефіцієнти умовної хімічної формули суміші, 70 % якої складає перхлорат амонію NH_4ClO_4 , 15 % – бутилкаучук $(\text{CH}_2)_n$ та 15 % – алюміній. У подальшому суміш такого складу будемо називати сумішшю № 1. Наведемо дані про атомні маси елементів, що входять у склад суміші (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Дані про атомні маси елементів, що входять у склад суміші

О	С	Н	N	Cl	Al
16	12,011	1,008	14,008	32,457	26,98

За формулою (2.46) знаходимо, що молекулярна маса перхлорату амонію 117,497, молекулярна маса бутилкаучуку $14,027n$.

Коефіцієнти умовної хімічної формули розглядуваного складу суміші згідно формулам (2.45) наступні:

$$\begin{aligned} a_N &= \frac{1000}{117,497} \cdot 0,70 = 5,96; & a_H &= \frac{1000 \cdot 4}{117,497} \cdot 0,70 + \frac{1000 \cdot 2}{14,027} \cdot 0,15 = 45,23; \\ a_{Cl} &= \frac{1000}{117,497} \cdot 0,70 = 5,96; & a_O &= \frac{1000 \cdot 4}{117,497} \cdot 0,70 = 27,83; \\ a_{Al} &= \frac{1000}{26,98} \cdot 0,15 = 5,56; & a_C &= \frac{1000}{14,027} \cdot 0,15 = 10,69. \end{aligned}$$

В результаті первинного термічного розкладання суміші та подальших хімічних реакцій між продуктами розпаду в загальному випадку можуть знаходитися:

- а) газоподібні речовини $A_1, A_2, \dots, A_m$ в атомарному стані;
- б) газоподібні складні хімічні речовини $A_{m+1}, A_{m+2}, \dots, A_N$, які складаються з атомів вихідної суміші;
- в) складні конденсовані речовини $\bar{A}_{m+\sigma_1}, \bar{A}_{m+\sigma_2}, \dots$, для яких існують газові фази;
- г) конденсовані складні хімічні речовини $\bar{A}_{N+1}, \bar{A}_{N+2}, \dots$, газові фази яких в продуктах згорання суміші відсутні.

Загальна кількість конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma_1}, \bar{A}_{m+\sigma_2}, \dots, \bar{A}_{N+1}, \bar{A}_{N+2}, \dots$ в продуктах згорання суміші звичайно вельми обмежена. Тому можна прийняти, що кількості кожної з речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$ та $\bar{A}_{N+k}$ не перевищують 3 ($\sigma = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3; k = 1, 2, 3$).

Очевидно, що для багатьох речовин (наприклад, H_2O , O_2 , CO_2 тощо) можна заздалегідь прийняти, що конденсована фаза відсутня. Для таких речовин, як оксид алюмінію Al_2O_3 , можна заздалегідь прийняти, що у складі продуктів згорання відсутня газова фаза.

Газоподібні продукти згорання суміші при тиску P та температурі T утворюють газову суміш. Конденсовані фази мисляться у вигляді вельми дрібних твердих частинок або рідких крапель.

Введемо позначення:

g_j – масові частки речовин A_j в газовій фазі ($j = 1, 2, \dots, N$);

$\bar{g}_{m+\sigma}, \bar{g}_{N+k}$ – масові частки конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}, \bar{A}_{N+k}$;

M_j, M_{N+k} – молекулярні маси речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$;

M – уявна маса газової суміші;

n_j – кількість молів газової фази речовини A_j у 1 кг продуктів згорання (для речовин $A_1, A_2, \dots, A_m$ в атомарному стані – відповідно кількості грам-атомів);

$\bar{n}_{m+\sigma}, \bar{n}_{N+k}$ – кількість молів конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}, \bar{A}_{N+k}$ у 1 кг продуктів згорання;

n – загальна кількість молів газової фази;

z_j – мольна частка газової фази речовини A_j ;

$\bar{z}_{m+\sigma}, \bar{z}_{N+k}$ – умовні мольні частки конденсованих речовин;

P_j – парціальний тиск речовини A_j в газовій фазі;

$P_{j_{\text{насич}}}$ – тиск насичених парів речовини A_j при температурі T ;

W – об'єм газів в 1 кг продуктів згорання при тиску P та температурі T ;

$(I_T^0)_j$, $(\bar{I}_T^0)_{m+\sigma}$, $(\bar{I}_T^0)_{N+k}$ – молярні повні ентальпії відповідно речовин A_j , $\bar{A}_{m+\sigma}$ та $\bar{A}_{N+k}$ при температурі T ;

$(S_T^{P_j})_j$ – молярна ентропія газу A_j при тиску P_j та температурі T ;

$(\bar{S}_T^0)_{m+\sigma}$, $(\bar{S}_T^0)_{N+k}$ – молярні ентропії конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$, $\bar{A}_{N+k}$ при температурі T та тиску $1,013 \cdot 10^5$ Па;

$(C_P)_j$, $(\bar{C}_P)_{m+\sigma}$, $(\bar{C}_P)_{N+k}$ – молярні теплоємності відповідних речовин при сталому тиску.

З визначення маємо:

$$n = \sum_{i=1}^N n_j; \quad z_j = \frac{n_j}{n}; \quad M = \sum_{i=1}^N z_j M_j; \quad (2.47)$$

$$\bar{z}_{m+\sigma} = \frac{\bar{n}_{m+\sigma}}{n}; \quad \bar{z}_{N+k} = \frac{\bar{n}_{N+k}}{n}. \quad (2.48)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^N g_j + \sum_{\sigma} \bar{g}_{m+\sigma} + \sum_k \bar{g}_{N+k} &= 1, \\ n_j M_j &= 1000 g_j, \\ \bar{n}_{m+\sigma} M_{m+\sigma} &= 1000 \bar{g}_{m+\sigma}, \quad \bar{n}_{N+k} M_{N+k} = 1000 \bar{g}_{N+k}. \end{aligned} \right\} \quad (2.49)$$

Згідно з законом Дальтона сума парціальних тисків компонентів газової суміші дорівнює загальному тиску суміші

$$\sum_{j=1}^N P_j = P. \quad (2.50)$$

Згідно з рівнянням Клапейрона – Менделєєва для ідеальних газів

$$P_j W = g_j \frac{R_0}{M_j} T. \quad (2.51)$$

Підсумовуючи по j та використовуючи закон Дальтона, отримуємо:

$$PW = R_0 T \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{M_j} = \frac{R_0 T}{1000} \cdot \sum_{j=1}^N n_j = \frac{n R_0 T}{1000}. \quad (2.52)$$

Оскільки в об'ємі W знаходиться $\sum_{j=1}^N g_j$ кг газів, то з рівняння стану

$$PW = RT \cdot \left(\sum_{j=1}^N g_j \right) \quad (2.53)$$

впливає, що газова стала R газової фази двохфазної суміші визначається виразами:

$$R = \frac{R_0 n}{1000 \sum_{j=1}^N g_j} = \frac{R_0 n}{\sum_{j=1}^N n_j M_j} = \frac{R_0}{\sum_{j=1}^N z_j M_j} = \frac{R_0}{M}. \quad (2.54)$$

Ділячи (2.51) на (2.52), отримуємо:

$$\frac{P_j}{P} = \frac{1000g_j}{nM_j} = \frac{n_j}{n} = z_j. \quad (2.55)$$

Таким чином, мольні частки газових компонентів суміші пропорційні парціальним тискам.

Нехай хімічні формули речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$ мають вигляд:

$$(A_1)_{v_j}^{(1)} (A_2)_{v_j}^{(2)} \dots (A_m)_{v_j}^{(m)}, \quad (2.56)$$

$$(A_1)_{v_{N+k}}^{(1)} (A_2)_{v_{N+k}}^{(2)} \dots (A_m)_{v_{N+k}}^{(m)}, \quad (2.57)$$

Величини $v_j^{(1)}, v_j^{(2)}, \dots, v_j^{(m)}, v_{N+k}^{(1)}, v_{N+k}^{(2)}, \dots, v_{N+k}^{(m)}$, які називаються стехіометричними коефіцієнтами, представляють числа атомів елементів $A_1, A_2, \dots, A_m$ в складі однієї молекули речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$ відповідно.

Хімічні формули конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$ такі ж, як для відповідних газоподібних речовин $A_{m+\sigma}$. Молекулярні маси речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$:

$$M_j = M_1 v_j^{(1)} + M_2 v_j^{(2)} + \dots + M_m v_j^{(m)}, \quad (2.58)$$

$$M_{N+k} = M_1 v_{N+k}^{(1)} + M_2 v_{N+k}^{(2)} + \dots + M_m v_{N+k}^{(m)}, \quad (2.59)$$

де $j = m + 1, m + 2, \dots, N; k = 1, 2, 3$.

2.3.2 Рівняння збереження речовини

Складемо рівняння, які виражають закон збереження речовини.

Кількість грам-атомів елемента A_i в 1 кг суміші дорівнює a_i .

Кількість грам-атомів елемента A_i в 1 кг речовини A_j дорівнює

$$\frac{1000v_j^{(i)}}{M_j}.$$

Визначаючи загальну кількість грам-атомів елемента A_i , що містяться в 1 кг усіх продуктів згорання з врахуванням масових часток, і

прирівнюючи цю кількість величині a_i , отримуємо рівняння збереження речовини для елемента A_i :

$$\frac{1000g_i}{M_i} + \sum_{j=m+1}^N \frac{1000g_j v_j^{(i)}}{M_j} + \sum_{\sigma} \frac{1000\bar{g}_{m+\sigma} v_{m+\sigma}^{(i)}}{M_{m+\sigma}} + \sum_k \frac{1000\bar{g}_{N+k} v_{N+k}^{(i)}}{M_{N+k}} = a_i. \quad (2.60)$$

Поділимо обидві частини рівняння (2.60) на n , враховуючи рівності (2.48) та (2.49), і переходячи від масових до мольних часток, отримуємо:

$$z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j v_j^{(i)} + \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} v_{m+\sigma}^{(i)} + \sum_k \bar{z}_{N+k} v_{N+k}^{(i)} = \frac{a_i}{n}. \quad (2.61)$$

Надаючи індексу i значення $1, 2, \dots, m$, отримуємо систему m рівнянь, які виражають закон збереження речовини для усіх елементів, що входять у склад суміші. Приєднаємо до цієї системи рівняння, яке виражає закон Дальтона:

$$\sum_{i=1}^m z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j = 1. \quad (2.62)$$

У деяких підходах до чисельного розв'язання системи рівнянь (2.61)–(2.62), які розглядаються разом із рівняннями рівноваги, доцільним є виключення з системи невідомої величини n .

Такий прийом дозволяє спростити структуру рівнянь, зменшивши кількість змінних, що мають бути визначені. Це сприяє зниженню складності обчислень, а також підвищенню ефективності та точності чисельного розв'язку.

Якщо, наприклад, розділити кожне рівняння системи (2.61) при $i = 2, 3, \dots, m$ на перше рівняння при $i = 1$, отримуємо систему $m - 1$ рівнянь, що не містять n .

Разом із тим, забезпечити більш симетричний вигляд системи рівнянь можливо шляхом виключення відповідної змінної з рівнянь (2.61) через застосування рівняння Дальтона. Такий підхід дозволяє зменшити кількість невідомих величин і спростити подальший математичний аналіз системи, особливо у випадках, коли важливим є виявлення загальних закономірностей чи аналітичних рішень.

Підсумовуючи рівняння по i від 1 до m , отримуємо:

$$\sum_{i=1}^m z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j b_j + \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} b_{m+\sigma} + \sum_k \bar{z}_{N+k} b_{N+k} = \frac{a}{n}. \quad (2.63)$$

де

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_{i=1}^m a_i, \\ b_j &= \sum_{i=1}^m v_j^{(i)}, \\ b_{m+\sigma} &= \sum_{i=1}^m v_{m+\sigma}^{(i)}, \\ b_{N+k} &= \sum_{i=1}^m v_{N+k}^{(i)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.64)$$

Величина a являє загальну кількість грам-атомів, які містяться у 1 кг суміші, величини b_j , $b_{m+\sigma}$, b_{N+k} – загальні кількості атомів, що містяться відповідно в молекулах речовин A_j , $\bar{A}_{m+\sigma}$, $\bar{A}_{N+k}$. Віднімаючи з рівняння (2.63) рівняння (2.62) будемо мати:

$$\sum_{j=m+1}^N z_j (b_j - 1) + \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} b_{m+\sigma} + \sum_k \bar{z}_{N+k} b_{N+k} = \frac{a}{n} - 1. \quad (2.65)$$

Помножуючи рівняння (2.65) на $\frac{a_i}{a}$ та віднімаючи результат з рівняння (2.61), отримуємо шукану симетричну систему рівнянь, що не містить n :

$$z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j b_j^{(i)} + \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} c_{m+\sigma}^{(i)} + \sum_k \bar{z}_{N+k} c_{N+k}^{(i)} - \frac{a_i}{a} = 0. \quad (2.66)$$

де $i = 1, 2, \dots, m$,

$$\left. \begin{aligned} b_j^{(i)} &= -\frac{a_i}{a} (b_j - 1) + v_j^{(i)}, \\ c_{m+\sigma}^{(i)} &= -\frac{a_i}{a} b_{m+\sigma} + v_{m+\sigma}^{(i)}, \\ c_{N+k}^{(i)} &= -\frac{a_i}{a} b_{N+k} + v_{N+k}^{(i)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.67)$$

Легко переконатися, що підсумовуючи рівняння (2.66) по індексу i від 1 до m , отримуємо рівняння Дальтона (2.62).

При відсутності конденсованих речовин система рівнянь (2.66) спрощується та приймає вигляд:

$$z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j b_j^{(i)} - \frac{a_i}{a} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (2.68)$$

2.3.3 Умови хімічної рівноваги

Під умовою хімічної рівноваги мається на увазі умова, при якій у зворотній хімічній реакції

$$\sum_j \alpha_j A_j = \sum_i \beta_i B_i \quad (2.69)$$

концентрація вихідних речовин A_j та кінцевих продуктів реакції B_i залишаються незмінними в часі. На основі закону діючих мас ця умова записується у вигляді

$$k_P = \frac{\prod_i (P_{B_i})^{\beta_i}}{\prod_j (P_{A_j})^{\alpha_j}} \quad (2.70)$$

де k_P – константа рівноваги розглядуваної реакції, P_{A_j} та P_{B_i} – парціальні тиски речовин A_j та B_i відповідно. Наприклад, для реакції дисоціації водяного газу та окислення оксиду вуглецю $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ умова хімічної рівноваги запишеться у вигляді $k_P = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Для реакції дисоціації вуглекислого газу $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{O}$ при $T = 2500$

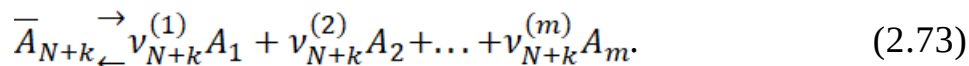
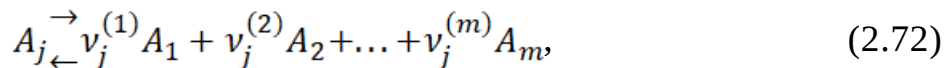
К знаходимо:

$$k_{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{O}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 1,980 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^2. \quad (2.71)$$

Для реакції дисоціації оксиду алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{конд}} \rightleftharpoons 2\text{Al} + 3\text{O}$ при $T = 2500$ К знаходимо: $k_{P_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = P_{\text{Al}}^2 P_{\text{O}}^3 = 1,543 \text{ Па}^5$. Порівнюючи з загальною формулою (2.70), бачимо, що конденсованій речовині умовно приписується парціальний тиск $1,013 \cdot 10^5$ Па, який, однак, в загальному тиску газової суміші не приймає участь.

Складемо рівняння, що виражають умови хімічної рівноваги продуктів згорання суміші. Будемо розглядати тільки реакції дисоціації речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$ на вихідні атоми та рівноважні зворотні реакції утворення цих речовин з атомів. В силу єдності стану рівноваги при заданих температурі та тиску вказаний обмежений розгляд можливих реакцій в камері не впливає на кінцевий склад продуктів згорання, оскільки й у цьому випадку отримується замкнена система рівнянь, що визначає рівноважний склад продуктів згорання суміші.

Рівноважні реакції дисоціації речовин A_j та $\bar{A}_{N+k}$ на атоми $A_1, A_2, \dots, A_m$ та зворотні реакції утворення цих речовин з атомів записуються у вигляді:



Цими рівняннями характеризуються реакції виду $\text{CO}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{C} + 2\text{O}$; $\text{N}_2 \xrightleftharpoons{\quad} 2\text{N}$; $\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} 2\text{H} + \text{O}$. Що ж стосується реакцій виду $\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{OH} + \text{H}$; $2\text{CO}_2 \xrightleftharpoons{\quad} 2\text{CO} + 2\text{O}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\quad} \text{CO}_2 + \text{H}_2$, то безпосередньо рівняннями атомізації вони не описуються, але існування їх не виключається, їх константи рівноваги однозначно визначаються через константи рівноваги реакцій дисоціації речовин, що реагують. Наприклад, для реакції дисоціації водяного газу та окислення оксиду вуглецю маємо:

$$K_{P_{\text{CO}+\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{P_{\text{CO}}} \cdot K_{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{K_{P_{\text{CO}_2}} \cdot K_{P_{\text{H}_2}}}. \quad (2.74)$$

Метод атомізації зручний тим, що він є загальним та дозволяє мати єдину програму обчислень на ЕОМ для різних складів сумішей.

У стані хімічної рівноваги гетерогенної (багатофазної) системи конденсована фаза тих речовин, які можуть існувати в газовій та конденсованій фазах, не приймає участь безпосередньо в хімічних реакціях. Іншими словами, збільшення конденсованої фази таких речовин відбувається тільки шляхом конденсації, а її зменшення – шляхом випаровування або сублімації, причому обидва ці процеси рівноважні. Речовини, які можуть існувати тільки в конденсованій фазі, утворюються в результаті хімічних реакцій.

На основі закону діючих мас маємо наступні умови хімічної рівноваги реакцій дисоціації:

для речовин A_j , що існують в газовій або в газовій та конденсованій фазах,

$$(k_P)_{A_j} = \frac{P_1^{v_j^{(1)}} \cdot P_2^{v_j^{(2)}} \cdot P_3^{v_j^{(3)}} \cdot \dots \cdot P_m^{v_j^{(m)}}}{P_j}; \quad (2.75)$$

для речовин $\bar{A}_{N+k}$, що існують тільки в конденсованій фазі,

$$(k_P)_{\bar{A}_{N+k}} = k_{P_1}^{v_{N+k}^{(1)}} + k_{P_2}^{v_{N+k}^{(2)}} + \dots + k_{P_m}^{v_{N+k}^{(m)}}. \quad (2.76)$$

Переходячи в цих рівняннях від парціальних тисків до мольних часток, отримуємо:

$$(k_P)_{A_j} = \frac{\prod_{i=1}^m z_i^{v_j^{(i)}}}{z_j} P^{b_j-1} \quad (j = m+1, m+2, \dots, N), \quad (2.77)$$

$$(k_P)_{\bar{A}_{N+k}} = \prod_{i=1}^m z_i^{v_{N+k}^{(i)}} P^{b_{N+k}} \quad (k = 1, 2, 3). \quad (2.78)$$

Рівняння хімічної рівноваги зручно представити у логарифмічному вигляді

$$\ln z_j = \sum_{i=1}^m v_j^{(i)} \ln z_i + (b_j - 1) \ln P - \ln(k_P)_{A_j} \quad (j = m+1, m+2, \dots, N), \quad (2.79)$$

$$\sum_{i=1}^m v_{N+k}^{(i)} \ln z_i + b_{N+k} \ln P - \ln(k_P)_{\bar{A}_{N+k}} = 0 \quad (k = 1, 2, 3). \quad (2.80)$$

Таким чином, умови хімічної рівноваги складаються з $N - m + 3$ лінійних рівнянь відносно логарифмів мольних часток газоподібних речовин.

2.3.4 Умови існування багатозфазної системи

Відомо, що якщо в рівноважній гетерогенній системі при заданій температурі яка-небудь речовина A_j існує в газовій та конденсованій фазах, то парціальний тиск газової фази цієї речовини дорівнює тиску її насичених парів при заданій температурі. Якщо ж конденсована фаза речовини A_j в системі відсутня, то парціальний тиск газової фази цієї речовини менше, ніж тиск насичених парів цієї речовини при заданій

температурі. Якщо тиск насичених парів якої-небудь речовини практично дорівнює нулю, то газова фаза цієї речовини практично відсутня або взагалі неможлива. Отже, для усіх речовин A_j , які існують тільки в газовій фазі, повинно бути:

$$z_j < \frac{P_{j\text{насич}}}{P}; \bar{z}_j = 0. \quad (2.81)$$

Для речовин, що існують в газовій та конденсованій фазах, повинно бути:

$$z_j = \frac{P_{j\text{насич}}}{P}; \bar{z}_j > 0. \quad (2.82)$$

Умови (2.82) повинні виконуватися для значень $j = m + \sigma_1, m + \sigma_2, m + \sigma_3$, а умови (2.81) повинні виконуватися для усієї решти значень j від 1 до N .

2.3.5 Загальна система рівнянь рівноважного складу

При відсутності іонізованих речовин сукупна система рівнянь рівноважного складу продуктів згорання суміші при заданих тиску та температурі складається з m рівнянь збереження речовини (2.61), рівняння Дальтона (2.62), $N - m + 3$ рівняння хімічної рівноваги (2.77) – (2.78) та трьох рівнянь (2.80), що виражають умови існування двох фаз для речовин $A_{m+\sigma}$ ($\sigma = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$).

Перепишемо ці рівняння разом:

$$\left. \begin{aligned} z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j v_j^{(i)} + \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} v_{m+\sigma}^{(i)} + \sum_k \bar{z}_{N+k} v_{N+k}^{(i)} &= \frac{a_i}{n}, \\ \sum_{i=1}^m z_i + \sum_{j=m+1}^N z_j &= 1, \\ (k_P)_{\bar{A}_{N+k}} &= \prod_{i=1}^m z_i^{v_{N+k}^{(i)}} P^{b_{N+k}}, \\ (k_P)_{A_j} &= \frac{\prod_{i=1}^m z_i^{v_j^{(i)}}}{z_j} P^{b_j-1}, \\ z_{m+\sigma} - \frac{(P_{m+\sigma})_{\text{насич}}}{P} &= 0 \quad \text{при} \quad \bar{z}_{m+\sigma} > 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.83)$$

($i = 1, 2, \dots, m; j = m + 1, m + 2, \dots, N; \sigma = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3; k = 1, 2, 3$).

Цей вигляд сукупної системи рівнянь зручний при її розв'язанні ітераційним методом. При розв'язанні задачі методом лінеаризації або найшвидшого спуску доцільно у всіх рівняннях перейти від змінних мольних часток z_i та z_j до змінних y_i та y_j згідно з рівностями:

$$\left. \begin{aligned} y_i &= \ln z_i \quad (i = 1, 2, \dots, m), \\ y_j &= \ln z_j \quad (j = m + 1, m + 2, \dots, N). \end{aligned} \right\} \quad (2.84)$$

При цих змінних забезпечується виконання фізичних умов задачі $z_i > 0$ та $z_j > 0$ на усіх етапах наближень.

Для короткого написання сукупної системи рівнянь відносно змінних y_i та y_j введемо позначення:

$$\left. \begin{aligned} f_s &= e^{y_s} + \sum_{j=m+1}^N b_j^{(s)} e^{y_j} + \sum_{\sigma} c_{m+\sigma}^{(s)} \bar{z}_{m+\sigma} + \sum_k c_{N+k}^{(s)} \bar{z}_{N+k} = \frac{a_s}{a}, \\ \phi_k &= e^{x_{N+k}} - 1, \\ \psi_{m+\sigma} &= e^{y_{m+\sigma}} - r_{m+\sigma}, \end{aligned} \right\} \quad (2.85)$$

де

$$\left. \begin{aligned} y_j &= \sum_{i=1}^m v_j^{(i)} y_i + d_j, \\ x_{N+k} &= \sum_{i=1}^m v_{N+k}^{(i)} y_i + d_{N+k}; \end{aligned} \right\} \quad (2.86)$$

$$\left. \begin{aligned} d_j &= (b_j - 1) \ln P - \ln(k_p)_{A_j}, \\ d_{N+k} &= b_{N+k} \ln P - \ln(k_p)_{\bar{A}_{N+k}}, \\ r_{m+\sigma} &= \frac{(P_{m+\sigma})_{\text{насич}}}{P} \end{aligned} \right\} \quad (2.87)$$

($j = m + 1, m + 2, \dots, N$; $\sigma = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$; $k = 1, 2, 3$).

Функція f_s являє собою ліву частину рівняння (2.66), в якій індекс i замінений індексом s , а функції ϕ_k та $\psi_{m+\sigma}$ введені для виразу рівнянь (2.80) та (2.82) в логарифмічних змінних. При цих позначеннях сукупна система рівнянь рівноважного складу у змінних y_i запишеться у вигляді:

$$\left. \begin{aligned} f_s &= 0 \quad (s = 1, 2, \dots, m), \\ \phi_k &= 0 \quad (k = 1, 2, 3), \\ \psi_{m+\sigma} &= 0 \quad \text{при} \quad \bar{z}_{m+\sigma} > 0 \quad (\sigma = \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3). \end{aligned} \right\} \quad (2.88)$$

У наступних розділах детально аналізуються підходи до вирішення математичних задач, включаючи ітераційний метод для розв'язання

системи рівнянь (2.83). Також розглядаються різні варіанти методів лінеаризації та найшвидшого спуску, які застосовуються до системи рівнянь (2.88). Особлива увага приділяється ефективності цих методів, їхній точності та практичній придатності залежно від характеру системи рівнянь.

2.3.6 Чисельні методи розрахунку рівноважного складу продуктів згорання сумішей

Ітераційний метод. Припустимо, для визначеності, що потрібно визначити рівноважний склад продуктів згорання суміші, що складається з атомів O, C, H, N, Cl та Al при тиску P та температурі T . Нумеруючи хімічні елементи у вказаному порядку, представимо умовну хімічну формулу заданої суміші у вигляді:

$$O_{\alpha_1}, C_{\alpha_2}, H_{\alpha_3}, N_{\alpha_4}, Cl_{\alpha_5}, Al_{\alpha_6}. \quad (2.89)$$

Найголовніші продукти згорання сумішей цього виду наступні:

$$A_7 = CO_2; A_8 = CO; A_9 = H_2O; A_{10} = H_2; A_{11} = N_2; A_{12} = HCl; \\ \bar{A}_{N+1} = Al_2O_{3_{\text{клин}}}.$$

Крім цих головних речовин, у складі продуктів згорання розглядуваної суміші можуть знаходитися наступні речовини в газовій фазі: NO, O₂, OH, HNO, NH, NH₂, NH₃, CH₂, CH₃, CH₄, HCO, H₂CO, CN, HCN, Cl₂, ClO, HClO, ClCO, AlO, Al₂O, AlH, AlCl, AlCl₂, AlCl₃ та ряд інших речовин, мольні частки яких менші 10⁻⁷. Пронумеруємо ці речовини у вказаному порядку, починаючи з номера 13. Позначимо нульове (вихідне) наближення для величин z_i через $z_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots, 6$).

Тоді вихідні наближення для мольних часток другорядних речовин знаходяться по формулам:

$$z_j^{(0)} = \frac{\prod_{i=1}^6 (z_i^{(0)})^{v_j^{(i)}} \cdot P^{b_j-1}}{(k_P)_{A_j}} \quad (j = 13, 14, \dots, N) \quad (2.91)$$

Вводячи позначення

$$B_i = z_i^{(0)} + \sum_{j=13}^N z_j^{(0)} v_j^{(i)} \quad (2.92)$$

та даючи індексу i у першому рівнянні системи (2.83) значення від 1 до 6, отримуємо:

$$\begin{aligned} 2z_7 + z_8 + z_9 + 3\bar{z}_{N+1} &= \frac{a_1}{n} - B_1, \quad z_7 + z_8 = \frac{a_2}{n} - B_2, \\ 2z_9 + 2z_{10} + z_{12} &= \frac{a_3}{n} - B_3, \quad 2z_{11} = \frac{a_4}{n} - B_4, \quad z_{12} = \frac{a_5}{n} - B_5, \quad 2\bar{z}_{N+1} = \frac{a_6}{n} - B_6. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Звідси випливає:

$$\left. \begin{aligned} z_{11} &= \frac{a_4}{2n} - \frac{1}{2}B_4, \\ z_{12} &= \frac{a_5}{n} - B_5, \\ \bar{z}_{N+1} &= \frac{a_6}{2n} - \frac{1}{2}B_6; \end{aligned} \right\} \quad (2.94)$$

$$\left. \begin{aligned} z_7 + z_8 &= \frac{a_2}{n} - B_2, \\ z_9 + z_{10} &= \frac{a_3 - a_5}{2n} - \frac{1}{2}(B_3 - B_5), \\ z_{10} + z_7 &= \frac{a_3 - a_5}{2n} - \frac{a_1 - a_2 - \frac{3}{2}a_6}{n} - \frac{1}{2}(B_3 - B_5) + \left(B_1 - B_2 - \frac{3}{2}B_6\right). \end{aligned} \right\} \quad (2.95)$$

Додаючи дві перших рівності (2.94) та (2.95), отримуємо:

$$z_7 + z_8 + z_9 + z_{10} + z_{11} + z_{12} = \frac{a_2}{n} + \frac{a_3 + a_5}{2n} + \frac{a_4}{2n} - \left(B_2 + \frac{B_3 + B_4 + B_5}{2}\right).$$

Вводячи позначення для суми мольних часток атомарних та другорядних речовин в газовій фазі

$$\eta = \sum_{i=1}^6 z_i + \sum_{j=13}^N z_j \quad (2.96)$$

та враховуючи рівняння Дальтона, отримуємо:

$$n = \frac{a_2 + \frac{a_3 + a_4 + a_5}{2}}{1 - \eta + B_2 + \frac{B_3 + B_4 + B_5}{2}}. \quad (2.97)$$

Позначаючи далі

$$\left. \begin{aligned} c_8 &= \frac{a_2}{n} - B_2, \\ c_9 &= \frac{a_1 - a_2 - \frac{3}{2}a_6}{n} - \left(B_1 - B_2 - \frac{3}{2}B_6\right), \\ c_{10} &= \frac{a_3 - a_5}{2n} - \frac{1}{2}(B_3 - B_5) - c_9, \end{aligned} \right\} \quad (2.98)$$

запишемо рівняння (2.95) у вигляді:

$$\left. \begin{aligned} z_8 &= c_8 - z_7, \\ z_9 &= c_9 - z_7, \\ z_{10} &= c_{10} + z_7. \end{aligned} \right\} \quad (2.99)$$

Рівняння хімічної рівноваги для головних речовин запишуться наступним чином:

$$\begin{aligned} k_7 z_7 &= z_1^2 z_2 P^2, \quad k_8 z_8 = z_1 z_2 P, \quad k_9 z_9 = z_1 z_3^2 P^2, \quad k_{10} z_{10} = z_3^2 P, \quad k_{11} z_{11} = z_4^2 P, \\ k_{12} z_{12} &= z_3 z_5 P, \quad \bar{k}_{N+1} = z_1^3 z_6^2 P^5, \end{aligned} \quad (2.100)$$

де для стислості прийнято $k_j = (k_P)_{A_j}$, $\bar{k}_{N+1} = (k_P)_{\bar{A}_{N+1}}$. З перших чотирьох рівнянь реакцій впливає зв'язок між величинами z_7 , z_8 , z_9 та z_{10} , який не залежить від мольних часток атомарних речовин:

$$z_7 \cdot z_{10} = k \cdot z_8 \cdot z_9, \quad (2.101)$$

де

$$k = \frac{k_8 k_9}{k_7 k_{10}}. \quad (2.102)$$

Величина k являє собою константу рівноваги реакції водяного газу:



З рівняння рівноваги газу та рівностей (2.99) легко отримати квадратне рівняння для z_7 :

$$z_7(c_{10} + z_7) = k(c_8 - z_7)(c_9 - z_7), \quad (2.104)$$

або

$$Az_7^2 + Bz_7 - C = 0, \quad (2.105)$$

де

$$\left. \begin{aligned} A &= 1 - k, \\ B &= c_{10} + k(c_8 + c_9), \\ C &= kc_8c_9. \end{aligned} \right\} \quad (2.106)$$

Позитивний розв'язок квадратного рівняння для z_7 :

$$z_7 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}. \quad (2.107)$$

Знаючи z_7 , знаходимо z_8 , z_9 та z_{10} по формулам (2.99). Величини z_{11} , z_{12} та $\bar{z}_{N+1}$ визначаються по формулам (2.94). Використовуючи

рівняння хімічної рівноваги для головних речовин, знаходимо уточнені значення мольних часток атомарних речовин:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \frac{k_7 z_7}{P k_8 z_8}; & z_2 &= \frac{(k_8 z_8)^2}{k_7 z_7}; \\ z_3 &= \sqrt{\frac{k_{10} z_{10}}{P}}; & z_4 &= \sqrt{\frac{k_{11} z_{11}}{P}}; \\ z_5 &= \frac{k_2 z_{12}}{\sqrt{P k_{10} z_{10}}}; & z_6 &= \sqrt{\frac{k_{N+1}}{P^5 z_1^3}}. \end{aligned} \right\} \quad (2.108)$$

Отримані уточнені значення $z_1, z_2, \dots, z_6$ приймаються за нове вихідне наближення та далі процес обчислення повторюється декілька разів до отримання остаточного розв'язку з точністю, що вимагається. В якості міри точності розв'язку можна взяти нерівність

$$\sum_{i=1}^6 \left| \frac{\Delta z_i}{z_i} \right| < \varepsilon, \quad (2.109)$$

де Δz_i – різниця значень z_i у двох послідовних наближеннях. Якщо, наприклад, прийняти $\varepsilon = 10^{-5}$, то отримаємо розв'язок з похибкою не більше однієї одиниці у п'ятій значущій цифрі для кожного значення z_i . Розрахунки показують, що для цього достатньо провести 7...10 наближень, розрахунок яких на ЕОМ потребують не більше 30 секунд. Швидкість збіжності послідовних наближень до остаточного розв'язку при застосуванні викладеного методу ітерації проілюструємо чисельним прикладом визначення рівноважного складу продуктів згорання суміші № 1 при температурі $T = 3000$ К та тиску $P = 49,032 \cdot 10^5$ Па.

В табл. 2.3 наводяться мольні частки газів в атомарному стані для усіх наближень – від нульового до десятого. З таблиці видно, що в даному випадку можна зупинитися на восьмому наближенні, оскільки наступні наближення співпадають з восьмим з точністю до шостої значущої цифри. Значення мольних часток основних продуктів згорання для нульового, першого, сьомого та восьмого наближень представлені в табл. 2.4.

Таблиця 2.3 – Розрахункові значення мольних часток газів в атомарному стані

Газ № наближ.	О	С	Н
0	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
1	$10^{-4} \cdot 0,296123$	$10^{-9} \cdot 0,434474$	$10^{-1} \cdot 0,140667$
2	$10^{-4} \cdot 0,323386$	$10^{-9} \cdot 0,392330$	$10^{-1} \cdot 0,138594$
3	$10^{-4} \cdot 0,315197$	$10^{-9} \cdot 0,403067$	$10^{-1} \cdot 0,138752$
4	$10^{-4} \cdot 0,317208$	$10^{-9} \cdot 0,400387$	$10^{-1} \cdot 0,138717$
5	$10^{-4} \cdot 0,316700$	$10^{-9} \cdot 0,401060$	$10^{-1} \cdot 0,138726$
6	$10^{-4} \cdot 0,316827$	$10^{-9} \cdot 0,400891$	$10^{-1} \cdot 0,138723$
7	$10^{-4} \cdot 0,316795$	$10^{-9} \cdot 0,400933$	$10^{-1} \cdot 0,138724$
8	$10^{-4} \cdot 0,316803$	$10^{-9} \cdot 0,400923$	$10^{-1} \cdot 0,138724$
9	$10^{-4} \cdot 0,316801$	$10^{-9} \cdot 0,400926$	$10^{-1} \cdot 0,138724$
10	$10^{-4} \cdot 0,316801$	$10^{-9} \cdot 0,400925$	$10^{-1} \cdot 0,138724$

Газ № наближ.	N	Cl	Al
0	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
1	$10^{-6} \cdot 0,546621$	$10^{-2} \cdot 0,375426$	$10^{-4} \cdot 0,153852$
2	$10^{-6} \cdot 0,543736$	$10^{-2} \cdot 0,335890$	$10^{-4} \cdot 0,134813$
3	$10^{-6} \cdot 0,543815$	$10^{-2} \cdot 0,346104$	$10^{-4} \cdot 0,140100$
4	$10^{-6} \cdot 0,543802$	$10^{-2} \cdot 0,343614$	$10^{-4} \cdot 0,138770$
5	$10^{-6} \cdot 0,543805$	$10^{-2} \cdot 0,344242$	$10^{-4} \cdot 0,139104$
6	$10^{-6} \cdot 0,543804$	$10^{-2} \cdot 0,344084$	$10^{-4} \cdot 0,139020$
7	$10^{-6} \cdot 0,543804$	$10^{-2} \cdot 0,344124$	$10^{-4} \cdot 0,139041$
8	$10^{-6} \cdot 0,543804$	$10^{-2} \cdot 0,344114$	$10^{-4} \cdot 0,139036$
9	$10^{-6} \cdot 0,543804$	$10^{-2} \cdot 0,344116$	$10^{-4} \cdot 0,139038$
10	$10^{-6} \cdot 0,543804$	$10^{-2} \cdot 0,344116$	$10^{-4} \cdot 0,139037$

Таблиця 2.4 – Розрахункові значення мольних часток основних продуктів згорання

Речовина Номер наближення	0	1	7	8
CO ₂	$10^{-1} \cdot 0,101259$	$10^{-1} \cdot 0,109047$	$10^{-1} \cdot 0,106946$	$10^{-1} \cdot 0,106945$
CO	0,262098	0,258463	0,258748	0,258748
H ₂ O	0,112156	0,118897	0,116696	0,116695
H ₂	0,387916	0,376563	0,377272	0,377272
N ₂	$10^{-1} \cdot 0,758790$	$10^{-1} \cdot 0,750802$	$10^{-1} \cdot 0,750991$	$10^{-1} \cdot 0,750991$
HCl	0,151792	0,133804	0,137209	0,137210
Al ₂ O ₃ конд	$10^{-1} \cdot 0,708021$	$10^{-1} \cdot 0,666857$	$10^{-1} \cdot 0,674900$	$10^{-1} \cdot 0,674903$

Методи найшвидшого спуску та лінеаризації. Задача про розв'язок системи рівнянь (4.88) рівносильна задачі про мінімізацію позитивної функції

$$\Phi = \frac{1}{2} (\sum_{s=1}^m f_s^2 + \sum_k \xi_k \phi_k^2 + \sum_{\sigma} \xi_{m+\sigma} \psi_{m+\sigma}^2) \quad (2.110)$$

відносно аргументів y_i , $\bar{z}_{m+\sigma}$, $\bar{z}_{N+k}$, де ξ_k та $\xi_{m+\sigma}$ – деякі позитивні числа, сенс введення яких полягає в тому, щоб підсилити або послабити, або виключити вплив функцій ϕ_k та $\psi_{m+\sigma}$ на функцію Φ .

Дійсно, абсолютний мінімум функції Φ дорівнює нулю, а це можливо при умовах (2.88).

Метод найшвидшого спуску полягає в наступному. В просторі координат y_i , $\bar{z}_{m+\sigma}$, $\bar{z}_{N+k}$ в якості нульового наближення береться деяка точка $M^{(0)}$ з координатами $y_i^{(0)}$, $\bar{z}_{m+\sigma}^{(0)}$, $\bar{z}_{N+k}^{(0)}$ та обчислюється значення $\Phi^{(0)}$ функції Φ в цій точці. Рівняння $\Phi = \Phi^{(0)}$ в просторі вказаних координат представляє деяку поверхню, що проходить точку $M^{(0)}$.

Якщо в точці $M^{(0)}$ $\Phi^{(0)} = 0$, то координати цієї точки є розв'язком системи (4.88). Такий випадок малоімовірний. Визначимо таку точку M , в якій значення функції Φ менше, ніж $\Phi^{(0)}$. Відомо, що напрямлення найшвидшого зменшення функції Φ в точці $M^{(0)}$ протилежне градієнту функції Φ в цій точці (співпадає з нормаллю до поверхні $\Phi = \Phi^{(0)}$ в точці $M^{(0)}$). Проекції градієнта функції Φ в точці $M^{(0)}$ на координатні вісі та його величина визначаються виразами:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i}\right)^{(0)}; \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}}\right)^{(0)}; \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{N+k}}\right)^{(0)}; \quad (2.111)$$

$$[(grad \Phi)^{(0)}]^2 = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i}\right)^{(0)}\right]^2 + \sum_{\sigma} \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}}\right)^{(0)}\right]^2 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{N+k}}\right)^{(0)}\right]^2. \quad (2.112)$$

Вздовж напрямку найшвидшого зменшення функції Φ в точці $M^{(0)}$ координати задовольняють рівнянням:

$$\left. \begin{aligned} y_i &= y_i^{(0)} - c\lambda \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \right)^{(0)}, \\ \bar{z}_{m+\sigma} &= \bar{z}_{m+\sigma}^{(0)} - c\lambda \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z_{m+\sigma}} \right)^{(0)}, \\ \bar{z}_{N+k} &= \bar{z}_{N+k}^{(0)} - c\lambda \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z_{N+k}} \right)^{(0)}, \end{aligned} \right\} \quad (2.113)$$

де λ – довільне позитивне число, c – множник нормування:

$$c = \frac{\Phi^{(0)}}{[(grad \Phi)^{(0)}]^2}. \quad (2.114)$$

З розкладання функції Φ в ряд Тейлора

$$\Phi = \Phi^{(0)} + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \right)^{(0)} (y_i - y_i^{(0)}) + \dots \quad (2.115)$$

біля точки $M^{(0)}$ випливає, що при достатній близькості точки з координатами (2.113) до точки $M^{(0)}$, тобто при достатньо малих λ , будемо мати

$$\Phi = \Phi^{(0)}(1 - \lambda) < \Phi^{(0)}. \quad (2.116)$$

Оскільки функція Φ – нелінійна, то не можна бути впевненим в тому, що нерівність $\Phi < \Phi^{(0)}$ буде виконано й для великих λ .

Значення функції Φ для різних $\lambda = 0,1; 0,2; 0,3$ і т. д. слід обчислювати по формулі (2.110).

Координати при тому значенні λ , при якому Φ досягає мінімуму, приймаються за нове вихідне наближення, та далі весь процес повторюється доки не буде знайдено з точністю, що вимагається. Мірою точності розв'язку може служити нерівність $\sqrt{\Phi} \leq \varepsilon$, де, наприклад, $\varepsilon = 10^{-3}$.

Очевидно, що не слід вимагати більшої точності розв'язку, ніж точність, з якою задаються величини a_i .

Залишається написати вирази для частинних похідних функції Φ . Перш за все помітимо, що наближено частинні похідні функції Φ по її аргументам в точці $M^{(0)}$ можуть бути визначені методом кінцевих різниць по формулам

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i}\right)^{(0)} = \frac{1}{\Delta y_i^{(0)}} \cdot$$

$$\cdot [\Phi(y_1^{(0)}, \dots, y_{i-1}^{(0)}, y_i^{(0)} + \Delta y_i^{(0)}, y_{i+1}^{(0)}, \dots) - \Phi(y_1^{(0)}, \dots, y_{i-1}^{(0)}, y_i^{(0)}, y_{i+1}^{(0)}, \dots)], \quad (2.117)$$

де $\Delta y_i^{(0)}$ – деякий конечний малий приріст аргументу $y_i^{(0)}$. Аналогічно визначається частинні похідні від Φ по аргументам $\bar{z}_{m+\sigma}$ та $\bar{z}_{N+k}$. Точні вирази для частинних вихідних функції Φ наступні:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial y_i} &= \sum_{s=1}^m f_s \frac{\partial f_s}{\partial y_i} + \sum_k \xi_k \phi_k v_{N+k}^{(i)} e^{x_{N+k}} + \sum_{\sigma} \xi_{m+\sigma} \psi_{m+\sigma} v_{m+\sigma}^{(i)} e^{y_{m+\sigma}}, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}} &= \sum_{s=1}^m f_s \frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}}, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{z}_{N+k}} &= \sum_{s=1}^m f_s \frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{N+k}}. \end{aligned} \right\} \quad (2.118)$$

Похідні від функції f_s дорівнюють:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial y_i} &= \delta_{is} e^{y_s} + \sum_{j=m+1}^N b_j^{(s)} v_j^{(s)} e^{y_j}, \\ \frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}} &= c_{m+\sigma}^{(s)}, \quad \frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{N+k}} = c_{N+k}^{(s)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.119)$$

Величина δ_{is} дорівнює 1 при однакових індексах та нулю у всіх решти випадках.

Перевага методу найшвидшого спуску полягає в тому, що він є достатньо загальним та при розв'язку задачі не потрібно багато разів розв'язувати системи лінійних рівнянь високого порядку, як, наприклад, в методі лінеаризації. Однак цей метод ще недостатньо перевірений на практиці.

Покажемо можливість застосування загальної програми обчислень на ЕОМ по методу найшвидшого спуску для будь-яких випадків.

Якщо задача запрограмована для більшого числа хімічних елементів, ніж в заданій конкретній задачі, то для використання цієї ж програми слід поступити наступним чином. Хай, наприклад, в заданій конкретній задачі відсутній елемент A_5 та, отже, цей елемент відсутній у вихідному складі суміші, тобто $a_5 = 0$. Оскільки кількості грам-атомів елементів у вихідному складі суміші у більшості випадків не є абсолютно точними, то можна припустити, що грам-атомна частка цього елемента,

тобто величина $\frac{a_5}{a}$ не рівна в точності нулю. Вважаючи величину $\frac{a_5}{a}$ рівною деякій вельми малій позитивній величині (наприклад, 10^{-6}) і враховуючи, що стан хімічної рівноваги є сталим, тобто що малі зміни параметрів вихідної суміші призводять до малих змін характеристик рівноважного складу, при застосуванні загальної програми отримаємо розв'язок задачі, в якій елемент A_5 практично відсутній.

Якщо потрібно виключити з розгляду яку-небудь з речовин A_j , то можна замість дійсного значення величини $\ln(k_p)_{A_j}$ взяти деяке велике позитивне число. Тоді для відповідної величини z_j в результаті розв'язку задачі по загальній програмі буде отримано мале значення, яким можна знехтувати.

Для виключення з розгляду якого-небудь з конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$ слід покласти $c_{m+\sigma}^{(i)} = 0$ для усіх $i = 1, 2, \dots, m$ та, крім того, прийняти $\xi_{m+\sigma} = 0$. Аналогічно, для виключення з розгляду якої-небудь конденсованої речовини $\bar{A}_{N+k}$ слід покласти $c_{N+k}^{(i)} = 0$ для усіх i від 1 до m та, крім того, прийняти $\xi_k = 0$.

Таким чином, введенням множників $\xi_{m+\sigma}$ та ξ_k в загальну програму досягається можливість виключення тієї або іншої конденсованої фази.

Розв'язок повинен задовольняти фізичним умовам задачі: $\bar{z}_{m+\sigma} \geq 0$. Якщо в результаті розв'язання для якої-небудь з конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$ ця умова не задовольняється, то це означає, що конденсована фаза цієї речовини відсутня. Розв'язання повторюється у припущенні, що $\bar{z}_{m+\sigma} \equiv 0$, тобто $c_{m+\sigma}^{(i)} = 0$ та $\xi_{m+\sigma} = 0$.

Перейдемо до розгляду методу лінеаризації та поєднання методу лінеаризації з методом спуску (не найшвидшого). Будемо виходити з системи рівнянь рівноважного складу в формі (2.88). Розкладаючи функції f_s , ϕ_k та $\psi_{m+\sigma}$ в ряди Тейлора біля деякої вихідної точки $M^{(0)}$ та залишаючи тільки лінійні члени, отримуємо:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f_s}{\partial y_i} \right)^{(0)} \Delta y_i + \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{m+\sigma}} \right)^{(0)} \Delta \bar{z}_{m+\sigma} + \sum_k \left(\frac{\partial f_s}{\partial \bar{z}_{N+k}} \right)^{(0)} \Delta \bar{z}_{N+k} &= f_s - f_s^{(0)}, \\ \sum_{i=1}^m \left(v_{N+k}^{(i)} e^{x_{N+k}} \right)^{(0)} \Delta y_i &= \phi_k - \phi_k^{(0)}, \\ \sum_{i=1}^m \left(v_{m+\sigma}^{(i)} e^{y_{m+\sigma}} \right)^{(0)} \Delta y_i &= \psi_{m+\sigma} - \psi_{m+\sigma}^{(0)}. \end{aligned} \right\} \quad (2.120)$$

Похідні від функцій f_s визначені формулами (2.118). Вважаючи в силу рівнянь (2.88) $f_s = \phi_k = \psi_{m+\sigma} = 0$, отримуємо систему лінійних алгебраїчних рівнянь відносно поправок. Розв'язуючи при цих умовах систему (2.120) на ЕОМ, знаходимо поправки

$$\Delta y_1, \Delta y_2, \dots, \Delta y_m, \Delta \bar{z}_{m+\sigma}, \Delta \bar{z}_{N+k}, \quad (2.121)$$

а потім нові значення невідомих величин по формулам

$$\left. \begin{aligned} y_i &= \Delta y_i^{(0)} + \Delta y_i, \\ \bar{z}_{m+\sigma} &= \bar{z}_{m+\sigma}^{(0)} + \Delta \bar{z}_{m+\sigma}, \\ \bar{z}_{N+k} &= \bar{z}_{N+k}^{(0)} + \Delta \bar{z}_{N+k}. \end{aligned} \right\} \quad (2.122)$$

Якщо нові значення невідомих величин задовольняють рівнянням (2.88), то розв'язок знайдено. У протилежному випадку отримані значення (2.122) приймаються за нове вихідне наближення та далі процес повторюється доки не буде знайдено розв'язок з точністю, що вимагається. В якості міри точності остаточного розв'язку можна взяти нерівність

$$F \equiv \sum_{s=1}^m |f_s| + \sum_k |\phi_k| + \sum_{\sigma} |\psi_{m+\sigma}| < \varepsilon, \quad (2.123)$$

причому функції, що входять сюди, на кожному етапі наближень обчислюються по формулам (2.85) при значеннях аргументів (2.122).

Метод лінеаризації у викладеному варіанті має той недолік, що у загальному випадку він не гарантує дійсного наближення кожного етапу до шуканого розв'язку. Не гарантується також збіжність розв'язку при довільному виборі початкової точки. Однак, якщо на основі досліду розв'язання подібних задач або попереднього розрахунку початкова точка вибрана вдало, то методом лінеаризації задача розв'язується надійно та достатньо швидко.

Варіант методу лінеаризації у поєднанні з методом спуску, в якому збіжність послідовних наближень до шуканого розв'язку гарантується, полягає в наступному. В попередньому варіанті у правих частинах рівнянь (2.120) при визначенні поправок на кожному етапі наближень вважали $f_s = \phi_k = \psi_{m+\sigma} = 0$. Якщо б замість цього у правих частинах рівнянь (2.120) вважали

$$f_s = (1 - \lambda)f_s^{(0)}, \phi_k = (1 - \lambda)\phi_k^{(0)}, \psi_{m+\sigma} = (1 - \lambda)\psi_{m+\sigma}^{(0)}, \quad (2.124)$$

де $\lambda > 0$, то праві частини цих рівнянь дорівнювали б, відповідно, $-\lambda f_s^{(0)}$, $-\lambda \phi_k^{(0)}$ та $-\lambda \psi_{m+\sigma}^{(0)}$.

Отже, у порівнянні з попереднім випадком всі праві частини рівнянь помножилися б на λ . Оскільки у правих частинах стоять вільні члени лінійної системи рівнянь, то всі розв'язки системи при цих умовах також помножилися б на λ . Таким чином, при вказаних умовах нові значення невідомих визначалися б формулами:

$$\left. \begin{aligned} y_i &= \Delta y_i^{(0)} + \lambda \Delta y_i, \\ \bar{z}_{m+\sigma} &= \bar{z}_{m+\sigma}^{(0)} + \lambda \Delta \bar{z}_{m+\sigma}, \\ \bar{z}_{N+k} &= \bar{z}_{N+k}^{(0)} + \lambda \Delta \bar{z}_{N+k}. \end{aligned} \right\} \quad (2.125)$$

При цих значеннях аргументів функції f_s , ϕ_k , $\psi_{m+\sigma}$ та F можуть розглядатися як функції параметра λ , причому при малих λ

$$F(\lambda) = (1 - \lambda)F^{(0)}. \quad (2.126)$$

Таким чином, приймаючи в системі (2.120) $f_s = \phi_k = \psi_{m+\sigma} = 0$, розв'язуючи її відносно поправок та визначаючи нові значення невідомих не по формулам (2.122), а по формулам (2.125), можна гарантувати, що після n наближень при малому λ функція F стане рівною $(1 - \lambda)^n F^{(0)}$ та при достатньо великому n може зробитися достатньо малою. Однак для прискорення збіжності доцільно вздовж напрямку, який визначається формулами (2.125) при змінному λ , визначити те значення λ (не обов'язково мале), при якому $F(\lambda)$ досягає мінімуму.

Отже, після того, як обчислені значення Δy_i , $\Delta \bar{z}_{m+\sigma}$ та $\Delta \bar{z}_{N+k}$ шляхом розв'язання системи рівнянь (2.120) при припущенні $f_s = \phi_k = \psi_{m+\sigma} = 0$, обчислюємо по формулам нові значення змінних, покладаючи послідовно $\lambda = 0,1; 0,2 \dots 1; 1,1$; потім обчислюємо функції f_s , ϕ_k , $\psi_{m+\sigma}$ та F при цих значеннях λ та визначаємо те його значення, при якому F досягає мінімуму. Значення шуканих змінних (2.125) при цьому значенні λ приймаються в якості вихідних для наступного наближення. Викладений метод лінеаризації разом з методом спуску менш трудомісткий, ніж простий метод лінеаризації, оскільки в цьому випадку кожний розв'язок системи лінійних рівнянь (2.120) використовується найбільш ефективно для наближення до розв'язку рівняння $F = 0$, тобто заданої системи (2.88).

Розглянемо чисельний приклад розв'язання задачі визначення рівноважного складу продуктів згорання тієї ж суміші № 1 методом лінеаризації. Для зручності порівняння з попереднім прикладом будемо визначати склад продуктів згорання при тих же умовах: $T = 3000$ К, $P = 49,032 \cdot 10^5$ Па. Вихідне наближення для величин z_i визначаємо по формулам (2.97) – (2.108), в яких вважаємо $B_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) та $\eta = 0$, а вихідне наближення для величини $\bar{z}_{N+1}$ згідно з третьою формулою (2.94) прийнято рівним $\frac{a_6}{2n}$.

Результати розрахунку величин z_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) для атомарних газів та z_j для головних речовин методом лінеаризації наводяться в табл. 2.5. В останньому стовпці таблиці для порівняння наводиться розв'язок методом ітерації (10-е наближення).

Таблиця 2.5 – Розрахункові дані параметрів z_i та z_j

Номер наближення Речовина	Вихідне	1	2	Розв'язання методом ітерації (10-е наближення)
O	$0,296016 \cdot 10^{-4}$	$0,316842 \cdot 10^{-4}$	$0,316627 \cdot 10^{-4}$	$0,316801 \cdot 10^{-4}$
C	$0,434683 \cdot 10^{-9}$	$0,400812 \cdot 10^{-9}$	$0,401042 \cdot 10^{-9}$	$0,400925 \cdot 10^{-9}$
H	$0,136951 \cdot 10^{-1}$	$0,138775 \cdot 10^{-1}$	$0,138733 \cdot 10^{-1}$	$0,138724 \cdot 10^{-1}$
N	$0,546676 \cdot 10^{-6}$	$0,543702 \cdot 10^{-6}$	$0,543687 \cdot 10^{-6}$	$0,543804 \cdot 10^{-6}$
Cl	$0,385605 \cdot 10^{-2}$	$0,346716 \cdot 10^{-2}$	$0,344060 \cdot 10^{-2}$	$0,344116 \cdot 10^{-2}$
Al	$0,153935 \cdot 10^{-4}$	$0,138997 \cdot 10^{-4}$	$0,139138 \cdot 10^{-4}$	$0,139037 \cdot 10^{-4}$
Al ₂ O ₃ конд	$0,708009 \cdot 10^{-1}$	$0,676053 \cdot 10^{-1}$	$0,674898 \cdot 10^{-1}$	$0,674902 \cdot 10^{-1}$
CO ₂	$0,101259 \cdot 10^{-1}$	$0,106969 \cdot 10^{-1}$	$0,106885 \cdot 10^{-1}$	$0,106945 \cdot 10^{-1}$
CO	0,262202	0,258781	0,258753	0,258748
H ₂ O	0,106321	0,116853	0,116702	0,116695
H ₂	0,367635	0,377494	0,377264	0,377272
N ₂	$0,759270 \cdot 10^{-1}$	$0,751030 \cdot 10^{-1}$	$0,750990 \cdot 10^{-1}$	$0,750991 \cdot 10^{-1}$
HCl	0,151807	0,138315	0,137214	0,137210

Третє наближення по методу лінеаризації в таблиці не наведено, оскільки в даному випадку воно точно співпадає з другим.

Для уявлення про точність розв'язку в табл. 2.6 наводиться результат обчислення функції F по формулі (2.123) для усіх наближень по методу лінеаризації та для 10-го наближення по методу ітерації.

Порівнюючи значення функції F для вказаних двох методів, можна зробити висновок про достатню точність другого наближення по методу лінеаризації. Такий рівень точності свідчить про ефективність лінеаризації як інструменту для наближеного розв'язання задач, де повна аналітична обробка є ускладненою або надмірно ресурсоемною.

Таблиця 2.6 – Розрахункові значення функції F

Наближення	Вихідне	1	2	10-е наближення по методу ітерації
F	$0,591768 \cdot 10^{-1}$	$0,245697 \cdot 10^{-2}$	$0,973765 \cdot 10^{-5}$	$0,190805 \cdot 10^{-3}$

2.3.7 Ентальпія, ентропія, теплоємність продуктів згорання суміші та їх апроксимуючі вирази

Позначаючи через $(I_T^0)_\Sigma$ повну питому ентальпію усіх продуктів згорання, а через $(I_T^0)_j$, $(\bar{I}_T^0)_{m+\sigma}$, $(\bar{I}_T^0)_{N+k}$ молярні повні ентальпії речовин A_j , $\bar{A}_{m+\sigma}$, $\bar{A}_{N+k}$ та враховуючи адитивні властивості ентальпії, будемо мати:

$$(I_T^0)_\Sigma = \sum_{j=1}^N n_j (I_T^0)_j + \sum_{\sigma} \bar{n}_{m+\sigma} (\bar{I}_T^0)_{m+\sigma} + \sum_k \bar{n}_{N+k} (\bar{I}_T^0)_{N+k}. \quad (2.127)$$

Ділячи та помножуючи праву частину цієї рівності на загальну кількість молів газової фази n та переходячи до мольних часток, отримуємо

$$(I_T^0)_\Sigma = n \sum_{j=1}^N z_j (I_T^0)_j + n \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} (\bar{I}_T^0)_{m+\sigma} + n \sum_k \bar{z}_{N+k} (\bar{I}_T^0)_{N+k}. \quad (2.128)$$

Величина n визначається з рівняння (2.65).

Газова фаза речовини A_j має парціальний тиск P_j при температурі T , тому його молярна ентропія дорівнює $(S_T^{P_j})_j$.

Молярні ентропії конденсованих речовин $\bar{A}_{m+\sigma}$, $\bar{A}_{N+k}$ обчислюються при тиску $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Оскільки ентропія має адитивні властивості, то ентропія 1 кг продуктів згорання суміші при тиску P та загальній температурі T виражається формулою

$$S(P, T) = \sum_{j=1}^N n_j (S_T^{P_j})_j + \sum_{\sigma} \bar{n}_{m+\sigma} (\bar{S}_T^0)_{m+\sigma} + \sum_k \bar{n}_{N+k} (\bar{S}_T^0)_{N+k}. \quad (2.129)$$

Виразимо ентропію газових компонентів при тиску P_j через їх ентропію при $1,013 \cdot 10^5$ Па по формулі (2.30):

$$S_T^{P_j} = S_T^0 - R_0 \ln \frac{P_j}{1,013 \cdot 10^5} = S_T^0 - R_0 \ln \frac{P_j}{P} - R_0 \ln \frac{P}{1,013 \cdot 10^5}. \quad (2.130)$$

Підставляючи цей вираз в формулу (2.129), ділячи та помножуючи праву частину на загальну кількість молів газової фази n та переходячи від парціальних тисків до мольних часток, отримуємо

$$S(P, T) = n \sum_{j=1}^N z_j (S_T^0)_j + n \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} (\bar{S}_T^0)_{m+\sigma} + n \sum_k \bar{z}_{N+k} (\bar{S}_T^0)_{N+k} - n R_0 \sum_{j=1}^N \ln \frac{P}{1,013 \cdot 10^5} z_j \ln. \quad (2.131)$$

По цій формулі можна обчислити питому ентропію продуктів згорання при тиску P та температурі T , якщо відомі мольні частки усіх компонентів та загальна кількість молів газової фази.

Питома теплоємність c_P продуктів згорання при відомому складі визначається їх молярними теплоємностями по формулі

$$c_P = \sum_{j=1}^N n_j (c_P)_j + \sum_{\sigma} \bar{n}_{m+\sigma} (\bar{c}_P)_{m+\sigma} + \sum_k \bar{n}_{N+k} (\bar{c}_P)_{N+k} \quad (2.132)$$

або, переходячи до мольних часток,

$$c_P = n \sum_{j=1}^N z_j (c_P)_j + n \sum_{\sigma} \bar{z}_{m+\sigma} (\bar{c}_P)_{m+\sigma} + n \sum_k \bar{z}_{N+k} (\bar{c}_P)_{N+k}. \quad (2.133)$$

Газова стала для суміші газів визначається формулою (2.54)

$$R = \frac{R_0}{\sum_{j=1}^N z_j M_j}. \quad (2.134)$$

Тут знаменник являє собою молекулярну масу газової суміші.

Газова фаза суміші продуктів згорання задовольняє рівнянню стану ідеальних газів:

$$P = g \rho_{газ} R T, \quad (2.135)$$

де $\rho_{газ}$ – густина газової фази двохфазної суміші. Зв'язок між густиною газової суміші та густиною ρ усієї суміші з врахуванням конденсованих речовин виражається рівністю

$$\frac{\rho_{газ}}{\rho} = \sum_{j=1}^N g_j. \quad (2.136)$$

Сума праворуч виражає загальну масову частку газів двохфазної суміші. В цій формулі об'ємом конденсованих речовин нехтуємо.

Вводячи позначення для приведеної газової сталої

$$R_{\text{прив}} = R \sum_{j=1}^N g_j, \quad (2.137)$$

отримаємо рівняння стану для суміші газів з конденсованими речовинами, аналогічне рівняння стану ідеальних газів:

$$P = g_p R_{\text{прив}} T. \quad (2.138)$$

Оскільки для конденсованих фаз теплоємності при сталому тиску та сталому об'ємі однакові, то в різниці $c_p - c_v$ будуть фігурувати тільки теплоємності речовин в газовій фазі, до яких можна застосувати рівняння Майєра. Тому для двохфазної суміші

$$c_p - c_v = AR \sum_{j=1}^N g_j = AR_{\text{прив}}. \quad (2.139)$$

Апроксимуючі вирази для термодинамічних характеристик. Для чисельного розв'язання системи рівнянь рівноважного складу доцільно мати явні апроксимуючі аналітичні вирази для термодинамічних характеристик I_T^0 , $S(P, T)$ та $R_{\text{прив}}$ як функцій P та T . Це можна виконати декількома способами.

Оскільки константи рівноваги, питомі ентальпії, ентропії та теплоємності індивідуальних речовин виражаються відомими апроксимуючими функціями температури T , природно термодинамічні характеристики рівноважного складу продуктів згорання кожного сорту суміші також виразити як функції температури для ряду фіксованих значень тиску $P = P_i$ ($i = 1, 2, m$).

Таким чином, розв'язуючи систему рівнянь рівноваги для різних значень температури при фіксованих значеннях тиску, можна результати обчислень термодинамічних характеристик представити у вигляді поліномів:

$$\left. \begin{aligned} (I_T^0)_{P=P_i} &= \sum_{k=-1}^{l-2} h_k^{(i)} \left(\frac{T}{1000} \right)^k, \\ S(P, T)_{P=P_i} &= \sum_{k=-1}^{l-2} s_k^{(i)} \left(\frac{T}{1000} \right)^k, \\ (R_{\text{прив}})_{P=P_i} &= \sum_{k=-1}^{l-2} r_k^{(i)} \left(\frac{T}{1000} \right)^k. \end{aligned} \right\} \quad (2.140)$$

Коефіцієнти $h_k^{(i)}$, $s_k^{(i)}$ та $r_k^{(i)}$ цих поліномів визначаються з умови, що праві та ліві частини цих рівностей точно співпадають при значеннях $T = T_j$ ($j = 1, 2, \dots, l$). Тоді, наприклад, для коефіцієнтів $h_k^{(i)}$ отримаємо систему l лінійних алгебраїчних рівнянь

$$\sum_{k=-1}^{l-2} h_k^{(i)} \left(\frac{T_j}{1000} \right)^k = (I_T^0)_{P=P_i, T=T_j} \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (2.141)$$

відносно l невідомих коефіцієнтів $h_{-1}^{(i)}$, $h_0^{(i)}$, $h_1^{(i)}$, ..., $h_{l-2}^{(i)}$. Термодинамічні характеристики по формулам (2.140) для тисків P в інтервалах $P_i < P < P_{i+1}$ визначаються інтерполюванням. Можна отримати інші вирази для термодинамічних характеристик, використовуючи відому формулу інтерполяційного полінома Лагранжа. Цією формулою визначаються поліноми $h_k(P)$, $s_k(P)$ та $r_k(P)$, які задовольняють умовам:

$$h_k(P_i) = h_k^{(i)}, s_k(P_i) = s_k^{(i)}, r_k(P_i) = r_k^{(i)} \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (2.142)$$

Тоді вирази для термодинамічних характеристик системи можуть бути представлені у вигляді узагальнених математичних залежностей, що дозволяють кількісно оцінити енергетичні параметри процесу:

$$\left. \begin{aligned} I_T^0 &= \sum_{k=-1}^{l-2} h_k(P) \left(\frac{T}{1000} \right)^k, \\ S(P, T) &= \sum_{k=-1}^{l-2} s_k(P) \left(\frac{T}{1000} \right)^k, \\ R_{прив} &= \sum_{k=-1}^{l-2} r_k(P) \left(\frac{T}{1000} \right)^k. \end{aligned} \right\} \quad (2.143)$$

Для вузьких інтервалів зміни тиску та температури можна також скористуватися розкладаннями термодинамічних характеристик в ряди Тейлора з утриманням тільки лінійних членів, наприклад,

$$I_T^0 = (I_T^0)^{(0)} + \left(\frac{\partial I_T^0}{\partial P} \right)^{(0)} (P - P^{(0)}) + \left(\frac{\partial I_T^0}{\partial T} \right)^{(0)} (T - T^{(0)}), \quad (2.144)$$

де $(P^{(0)}, T^{(0)})$ – деяка точка всередині розглядуваної області зміни P та T . Частинні похідні, що входять сюди, можна обчислити методом кінцевих різниць.

2.3.8 Рівняння збереження енергії

Позначимо через $(I_{293,15}^0)_{\text{вих}}$ повну питому ентальпію вихідної суміші в стандартних умовах. Повна ентальпія є важливою енергетичною характеристикою суміші. Її можна обчислити за формулою типу (2.144), якщо відомі масовий склад вихідної суміші та молярні повні ентальпії її компонентів. У всіх термодинамічних розрахунках повна ентальпія вважається заданою.

При згоранні 1 кг суміші при сталому тиску P температура продуктів згорання суміші T задовольняє закону збереження енергії

$$(I_{293,15}^0)_{\text{вих}} = (I_T^0)_\Sigma - AR_{\text{прис}}T + \frac{Av^2}{2g} + AP(W_2 - W_1) + Q, \quad (2.145)$$

де $(I_T^0)_\Sigma$ – повна питома ентальпія продуктів згорання при тиску P та температурі T ; W_2 – питомий об’єм продуктів згорання при тиску P та температурі T ; W_1 – питомий об’єм суміші; Q – питомі тепловтрати. Різниця $(I_T^0)_\Sigma - AR_{\text{прис}}T$ в правій частині рівності (2.145) виражає повну питому енергію продуктів згорання, третій доданок виражає в теплових одиницях питому кінетичну енергію продуктів згорання, доданок $AP(W_2 - W_1)$ виражає в теплових одиницях роботу розширення газоподібних продуктів згорання від початкового питомого об’єму суміші W_1 до питомого об’єму продуктів згорання W_2 .

Оскільки у виразу для роботи розширення береться різниця об’ємів $W_2 - W_1$, то враховується, що на заповнення об’єму, який вивільняється сумішшю, що згоріла, робота не витрачається. З рівняння стану $PW_2 = R_{\text{прис}}T$ випливає:

$$P(W_2 - W_1) = R_{\text{прис}}T - \frac{P}{\gamma}, \quad (2.146)$$

де $\gamma = \frac{1}{W_1}$ – питома маса суміші.

Підставляючи (2.146) в рівняння енергії (2.145), отримуємо

$$(I_T^0)_\Sigma = (I_{293,15}^0)_{\text{вих}} + \frac{Av^2}{2g} + \frac{AP}{\gamma} - Q. \quad (2.147)$$

При відсутності тепловтрат та якщо знехтувати кінетичною енергією продуктів згорання рівняння енергії запишеться у вигляді

$$(I_T^0)_\Sigma = (I_{293,15}^0)_{\text{вих}} + \frac{AP}{\gamma}. \quad (2.148)$$

Приєднуючи рівняння енергії (2.148) до системи рівнянь рівноважного складу, отримуємо замкнену систему рівнянь для визначення температури та усіх термодинамічних характеристик продуктів згорання суміші при заданому тиску. На практиці рівноважний склад та температуру продуктів згорання суміші при заданому тиску визначають методом проб. Спочатку визначають рівноважний стан для декількох пробних температур без використання рівняння (2.148), а потім інтерполюванням знаходять ту температуру, при якій повна питома ентальпія продуктів згорання дорівнює повній питомій ентальпії вихідної суміші.

Розрахований з використанням рівності (2.148) (тобто без врахування тепловтрат та руху газів) рівноважний склад продуктів згорання суміші відповідає максимальній теоретичній температурі згорання суміші при заданому тиску, оскільки при цих умовах рівновага досягається при максимальній ентропії.

2.4 Методи розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей з великим вмістом металічних пальних

Практичне використання розглянутих вище термодинамічних методів для піротехнічних сумішей з великим вмістом металічного пального показало, що вони є достатньо неточними (порівняння результатів розрахунків з окремими експериментальними даними*) показує, що відмінність між ними може досягати до 30...40 %). Це пов'язано з тим, що розглядувані піротехнічні суміші відрізняються від твердих палив високим вмістом металічного пального (до 60...70 %), що призводить до суттєвої фазової нерівноважності продуктів згорання.

Для підвищення точності та достовірності результатів цей факт необхідно враховувати при вдосконаленні методів термодинамічних розрахунків, що й буде зроблено нижче. Спочатку будуть розглянуті методи термодинамічних

розрахунків без врахування фазової нерівноважності, які будуть викладені більш компактно та застосовані тільки безпосередньо до розглядуваних сумішей. Далі вони будуть уточнені шляхом врахування фазової нерівноважності продуктів згорання, а потім, застосовуючи вдосконалені методи, будуть проведені розрахунки температури та складу продуктів згорання розглядуваних сумішей, включаючи вміст високотемпературного конденсату та неокисленого металу в залежності від технологічних параметрів суміші (коефіцієнта надлишку окислювача, величини добавки органічної речовини) та тиску зовнішнього середовища – фактора, що найбільш суттєво впливає на результати розрахунків.

2.4.1 Розвиток методів термодинамічних розрахунків шляхом врахування фазової нерівноважності продуктів згорання

Методи термодинамічного розрахунку без врахування фазової нерівноважності. Продукти згорання сумішей в загальному випадку являють собою багатокомпонентну гетерогенну суміш газів та конденсованих (рідких або твердих) речовин. Гази в продуктах згорання частково дисоційовані та іонізовані. Для визначення складу гетерогенної суміші необхідно знати механізм та кінетику усіх реакцій, що протікають. Однак, при достатньо високих температурах, коли швидкості прямої та зворотної реакції великі та однакові, суміш практично знаходиться в хімічній рівновазі, її склад може бути визначений з термодинамічного розрахунку.

Термодинамічний розрахунок рівноважної температури і складу продуктів згорання виконується при наступних допущеннях: всі газы

ідеальні і їх термодинамічні функції не залежать від тиску; між газоподібними і конденсованими компонентами існує фазова рівновага; конденсовані продукти не утворюють між собою розчинів і сплавів; об'єм конденсованих речовин в продуктах згорання знехтувано малий.

Вихідний склад суміші звичайно задається у вигляді умовної формули

$$E_{b_1}^{(1)} E_{b_2}^{(2)} E_{b_3}^{(3)} \dots E_{b_m}^{(m)}, \quad (2.149)$$

де $E^{(i)}$ – символ i -го хімічного елемента; b_i – кількість атомів i -го хімічного елемента в умовній формулі суміші.

В загальному випадку система рівнянь, що визначає рівноважну температуру і склад продуктів згорання повинна включати рівняння матеріального балансу, рівняння електронейтральності, рівняння закону діючих мас, рівняння закону Дальтона і рівняння закону збереження енергії. Запишемо ці рівняння для гетерогенної суміші продуктів згорання, склад якої шукаємо в мольних частках X_j : $X_j = \frac{M_j}{M}$, де M_j – число молів компонента j в продуктах згорання; M – загальне число молів продуктів згорання.

Рівняння матеріального балансу:

$$M \sum_i (X_i + X_{ik}) + M \sum_j a_{ij} (X_j + X_{jk}) - b_i = 0, \quad (2.150)$$

де a_{ij} – кількість атомів i -го хімічного елемента в одному молі речовини j ; X_i , X_{ik} – мольна частка незалежного (тут – атомарного) компоненту i в газовій та конденсованій фазі продуктів згорання відповідно; X_j , X_{jk} – мольна частка компонента j в газовій та конденсованій фазі продуктів згорання відповідно.

Рівняння електронейтральності:

$$\sum_i a_{ei} X_i + \sum_j a_{ej} X_j = 0, \quad (2.151)$$

де a_{ei} , a_{ej} – кратності іонізації.

Рівняння закону діючих мас:

для газоподібних компонентів

$$X_j = \frac{A^{\sum_j a_{ij}-1}}{K_j(T) \cdot \prod_i X_i^{a_{ij}}}; \quad (2.152)$$

для газоподібних компонентів, що мають конденсовану фазу

$$X_i = A^{-1} \cdot P_i^{\text{насич}}(T), \quad (2.153)$$

$$X_j = A^{-1} \cdot P_j^{\text{насич}}(T), \quad (2.154)$$

де $A = \frac{P}{1 - \sum_i X_{ik} - \sum_j X_{jk}}$; P – загальний тиск; $K_j(T)$ – константа рівноваги реакції утворення компонентів j з атомарних компонентів i , що є функцією температури T .

Рівняння закону Дальтона:

$$\sum_i (X_i + X_{ik}) + \sum_j (X_j + X_{jk}) - 1 = 0. \quad (2.155)$$

Рівняння закону збереження енергії:

$$\sum_i [X_i I_i(T) + X_{ik} I_{ik}(T)] + \sum_j [X_j I_j(T) + X_{jk} I_{jk}(T)] - I_m = 0, \quad (2.156)$$

де I_m – повний тепловміст вихідної суміші при нормальній температурі; $I_i(T)$, $I_{ik}(T)$, $I_j(T)$, $I_{jk}(T)$ – повний тепловміст відповідного компонента в продуктах згорання при рівноважній температурі горіння.

Величини, що входять у рівняння (2.152) – (2.156) $K(T)$, $P^{\text{насич}}(T)$, $I(T)$ та $S(T)$ характеризують термодинамічні властивості речовин – продуктів згорання. В існуючій довідковій літературі [81, 83, 97] ці величини представлені залежно від температури в табличному вигляді. Проте при розрахунках на ЕОМ зручніше користуватися не табульованими значеннями термодинамічних функцій, а апроксимуючими формулами. У відомих роботах [88, 89, 96] такі формули наведені, проте, вони вельми громіздкі (складаються з 11...15 членів) і незручні для чисельних розрахунків.

Спеціально проведені дослідження [18, 56, 58, 62, 69] показали, що таблиці термодинамічних функцій можуть бути успішно апроксимовані більш “короткими” поліномами вигляду

$$\Phi^*(T) = f_1 + f_2 \cdot \ln x + f_3 \cdot x^{-2} + f_4 \cdot x^{-1} + f_5 \cdot x + f_6 \cdot x^2 + f_7 \cdot x^3, \quad (2.157)$$

де $x = T \cdot 10^{-4}$.

Поліном цього вигляду виявився зручним і для апроксимації термодинамічних функцій конденсованих речовин, теплоємність яких звичайно задається виразом вигляду $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$. Переходячи від C_p до Φ^* , отримаємо той же самий вираз (2.157), в якому $f_6 = f_7 = 0$. Таким чином, досягається спільність обчислення термодинамічних функцій при розрахунках на ЕОМ.

Через Φ^* , як відомо, можуть бути виражені всі, необхідні для розв’язання системи рівнянь (2.150) – (2.156), термодинамічні функції:

$$R \cdot \ln K(T) = \Delta\Phi^* - \frac{\Delta H}{T}, \quad (2.158)$$

$$R \cdot \ln P^{\text{насич}}(T) = \Delta\Phi^* - \frac{\Delta H^0}{T}, \quad (2.159)$$

$$I(T) = \Delta H_{298} - (H_{298}^0 - H_0^0) + \frac{\partial \Phi^*}{\partial T} T^2, \quad (2.160)$$

$$S(T) = \Phi^* + \frac{\partial \Phi^*}{\partial T} T. \quad (2.161)$$

Тут же відзначимо, що поліноми вигляду (2.157) виявилися зручними і для апроксимації інтегралів зіткнень $\Omega^{(1,3)*}$, необхідних для розрахунку теплофізичних властивостей продуктів згорання:

$$(\Omega^{(1,3)*})^{-1} = f_1 + f_2 \cdot x^{-2} + f_3 \cdot x^{-1} + f_4 \cdot x + f_5 \cdot x^2 + f_6 \cdot x^2, \quad (2.162)$$

де $x = \ln T^* + a$.

Таким чином, для розрахунку температури та складу продуктів згорання суміші без врахування їх фазової нерівноважності маємо

систему нелінійних алгебраїчних рівнянь (2.150) – (2.156), в якій використовуються вирази (2.157) – (2.162).

Методи термодинамічного розрахунку з врахуванням фазової нерівноважності. Як вже відмічалось, термодинамічний розрахунок достатньо строго визначає склад продуктів високотемпературної реакції, наприклад, при умові що кінетика процесу не має суттєвого впливу. Однак в гетерогенних сумішах з великим вмістом металу, навіть в умовах високих температур, кінетичними процесами, які зв'язані з конденсованими продуктами, вже не можна знехтувати. При цьому при горінні сумішей найбільш повільними кінетичними процесами є випаровування та горіння крапель та частинок металу. Характерна особливість нерівноважної гетерогенної системи – різний рівень температур у різних компонентів. Температура краплі, що випаровується, залежить від тиску і температури навколишнього середовища і завжди нижче за цю температуру. Температура частинки металу, що горить, також відрізняється від температури навколишнього середовища. Температури газоподібних компонентів, у тому числі парів металу, дрібнодисперсних окисних і сажових частинок (діаметром декілька мікронів і менше) можна вважати однаковими. При заданому ступеню випаровування і окислення металу це відповідає “квазістаціонарному” складу продуктів згорання в системі газ – дрібнодисперсні конденсовані частинки. Саме ця обставина і дозволяє проводити термодинамічний розрахунок гетерогенних систем з врахуванням фазової нерівноважності.

Розглянемо як приклад перезбагачену горючими компонентами систему, в склад якої входить метал, вуглець, водень і кисень. Вміст елементів в 1 кг початкової суміші у грам-атомах (г-ат) позначимо відповідно (Me) , (C) , (H) і (O) . Очевидно, що метал в кількості

$[(Me) - (O)]$ г-ат залишиться неокисленим і випаровуватиметься.

Визначимо ступінь випаровування металу ϕ співвідношенням

$$\phi = 1 - \frac{(Me^*)}{[(Me) - (O)]}, \quad (2.163)$$

де (Me^*) – кількість металу, що не випарувався, в 1 кг початкової суміші.

Отже, для заданого ступеня випаровування магнію ϕ можна, скориставшись співвідношенням (2.163), встановити в початковому складі кількість металу, що випарувався:

$$(Me^*) = (1 - \phi) \cdot [(Me) - (O)]. \quad (2.164)$$

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

$$\psi = 1 - \frac{(Me^{**})}{(O)}, \quad (2.165)$$

де (Me^{**}) – кількість металу, що не окислився, в г-ат у 1 кг початкової суміші. З виразу (2.165) випливає, що:

$$(Me^{**}) = (1 - \psi) \cdot (O). \quad (2.166)$$

Щоб “ізолювати” отриману кількість металу (Me^{**}) розглядаємо метал Me^{**} як новий, шостий елемент, що має такі ж властивості, як і

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

Отже, для розрахунку складу продуктів згорання з врахуванням ступеня випаровування ϕ і повноти окислення металу ψ , початкову суміш, в 1 кг якій міститься (Me) , (C) , (H) і (O) г-ат відповідних елементів, умовно замінюємо сумішшю, в 1 кг якої міститься (Me) г-ат металу, (Me^*) г-ат металу, (Me^{**}) г-ат металу, (C) г-ат вуглецю, (H) г-ат водню, (O) г-ат кисню, (O^*) г-ат кисню. В продуктах згорання цієї умовної суміші необхідно враховувати наступні компоненти: Me_K , Me , MeO_K , MeO , MeH , $MeOH$, $Me(OH)_2$; Me_K^* , Me^* ; Me_K^{**} , Me^{**} ; C_K , C , CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 і т. д.; CO , CO_2 ; CO^* , CO_2^* ; H , H_2 , OH , H_2O , O_2 , O ; O^*H , H_2O^* , O^* , O_2^* ; HSO , H_2CO ; HSO^* , H_2CO^* .

Рівняння збереження енергії в даному випадку є рівністю повних тепловмістів початкової суміші і продуктів згорання. Повний тепловміст продуктів згорання знаходимо, враховуючи, що температура T^* для Me_K^* ,

та температура T^{**} для Me_{κ}^{**} не рівні температурі T , а є її функціями, а також визначаються тиском і властивостями навколишнього середовища:

$$I_{np.zg} = I_{\text{рівн}}(T) + I_{Me_{\kappa}^{*}}(T^{*}) + I_{Me_{\kappa}^{**}}(T^{**}). \quad (2.167)$$

Тут $I_{\text{рівн}}(T)$ – повний тепловміст “квазірівноважної” частини продуктів згорання при температурі T ; $I_{Me_{\kappa}^{*}}(T^{*})$ – повний тепловміст металу, що випаровується, при температурі T^{*} , визначуваної згідно теорії випаровування крапель металу; $I_{Me_{\kappa}^{**}}(T^{**})$ – повний тепловміст вигоряючого металу при температурі T^{**} , визначуваної згідно теорії горіння крапель металу з рівняння, аналогічного (2.164).

Методика термодинамічного розрахунку з врахуванням фазової нерівноважності в основі своїй містить ті ж рівняння (2.150) – (2.156), що і при рівноважному розрахунку, лише замість рівняння (2.156) використовується рівняння (2.167).

Результати розрахунків по вдосконаленій методиці, співставлення з отриманими експериментальними даними. З математичної точки зору вихідна система рівнянь (2.150) – (2.155), (2.167) для розрахунку температури та складу продуктів згорання розглядуваних сумішей являє собою систему нелінійних алгебраїчних рівнянь. Кількість рівнянь в системі визначається кількістю атомарних i та молекулярних j компонентів, що складають продукти згорання, та може досягати декількох десятків та більше. Для підвищення ефективності розрахунків на ПЕОМ класу IBM використовувалися спеціально розроблені пакети прикладних програм “MET1” – “MET5” [18]. При цьому в розрахунках враховувалася можливість утворення газоподібних та конденсованих продуктів згорання, для яких до теперішнього часу відомі термодинамічні та кінетичні константи їх утворення (230 газоподібних та 40 конденсованих продуктів згорання).

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ТЕМПЕРАТУРИ І СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ЗГОРАННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НІТРАТНО-МЕТАЛІЗОВАНИХ СУМІШЕЙ

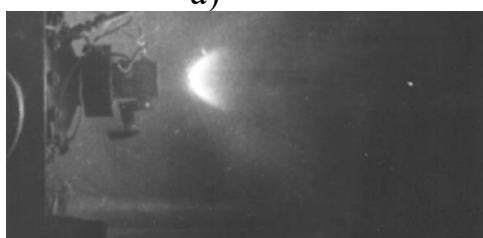
У даному розділі на базу проведених теоретико-експериментальних досліджень наводяться нові дані з моделювання процесів нагріву займання та розвитку горіння зразків сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів. Розроблено більш точні математичні моделі зовнішнього нагріву зразків сумішей різної геометричної форми, що дозволяють визначати критичні значення зовнішніх теплових потоків та часів їх дії в умовах зберігання та транспортування виробів, а також критичні значення швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря в умовах пострілу та польоту виробів, перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів сумішей, що призводить до руйнування виробів з утворенням високотемпературних продуктів згорання (до 3000...4000 K), які розлітаються у різні боки та мають пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів (паливно-мастильних матеріалів, дерев'яних будівель, пускових установок з обслуговуючим персоналом та ін.) (рис. 3.1 – 3.3).



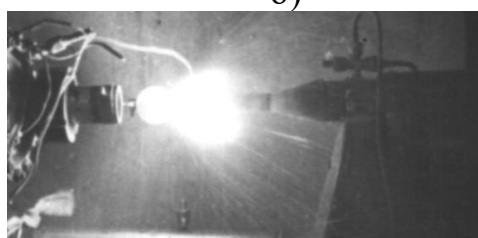
а)



б)



в)



г)

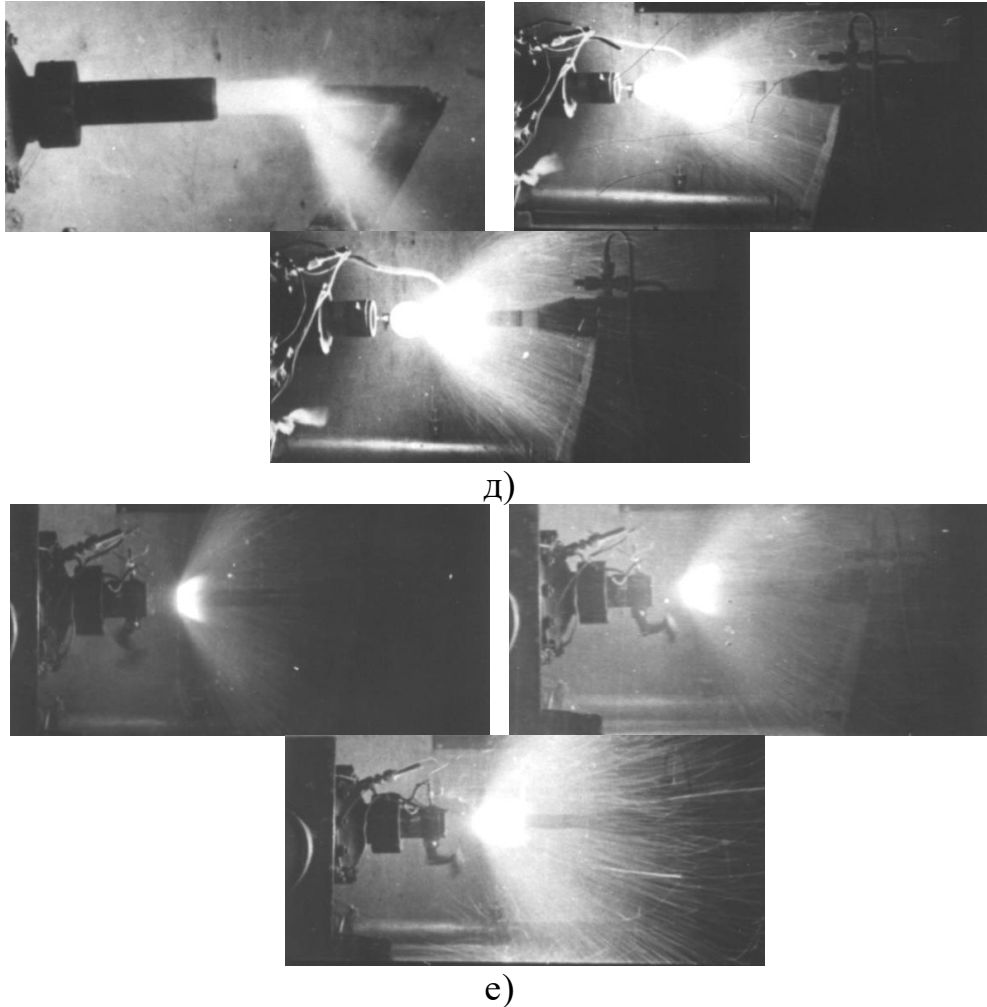
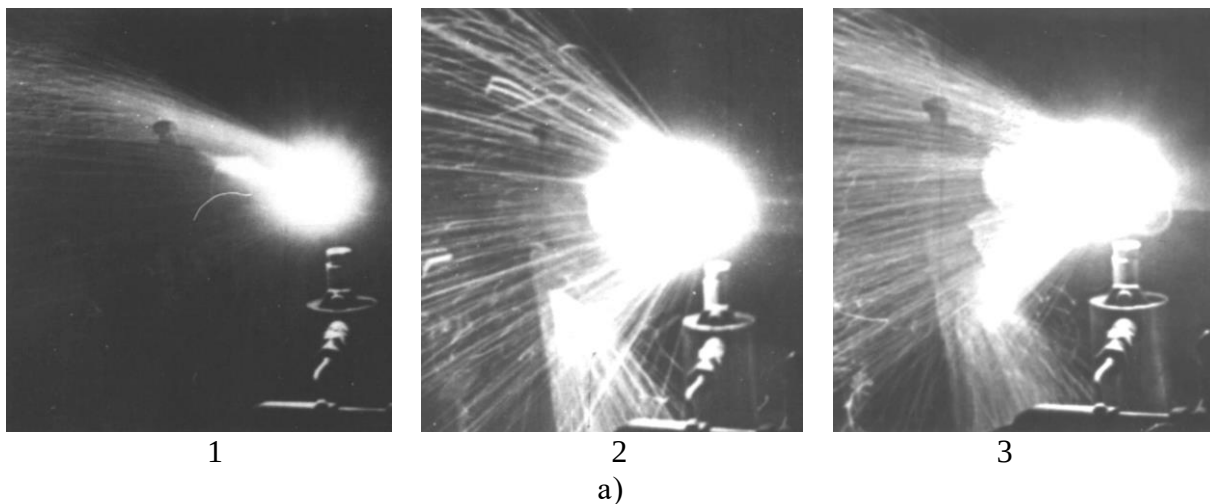


Рисунок 3.1 – Кінокадри зйомки загальної картини передчасного займання зарядів нітратно-металізованих сумішей та руйнування піротехнічних виробів при зовнішніх термічних впливах (умови зберігання та транспортування): сигнальні вироби на основі сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з надлишком металевого пального (а) та окиснювача (б); сигнальні вироби на основі сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з надлишком металевого пального (в) та надлишком окиснювача (г); трасувальні вироби на основі стехіометричних сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ (д); піротехнічні спалахувачі на основі стехіометричних сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ (е).

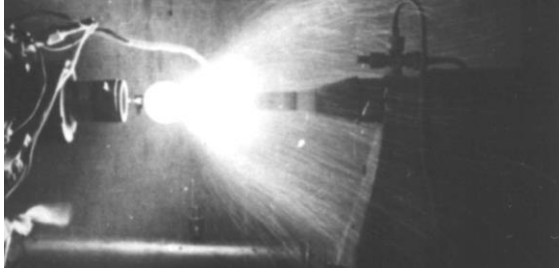




4



5

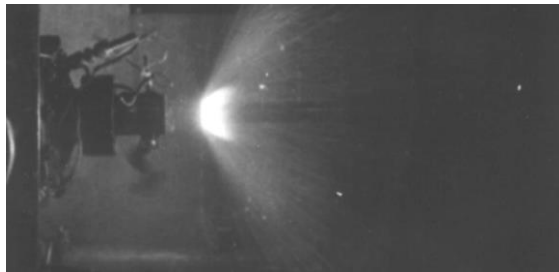


6



7

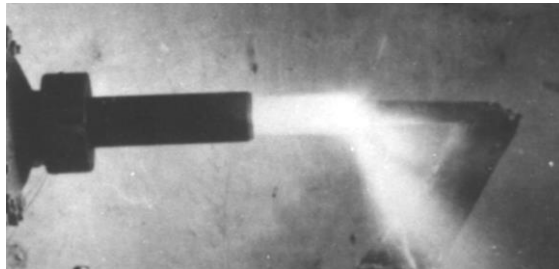
6)



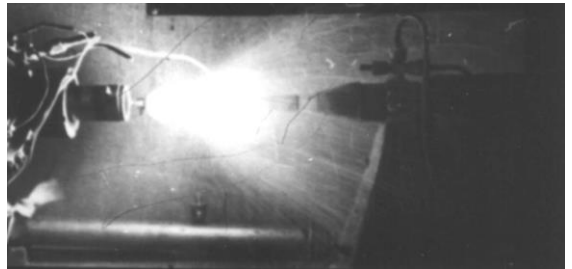
8



9

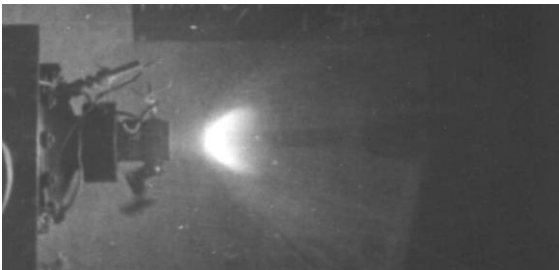


10

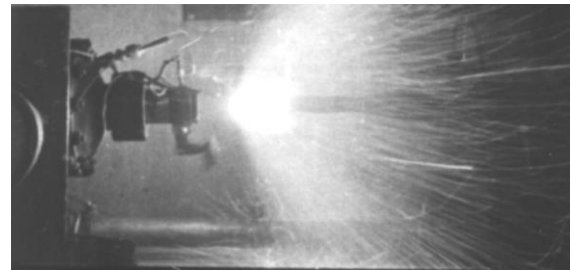


11

a)



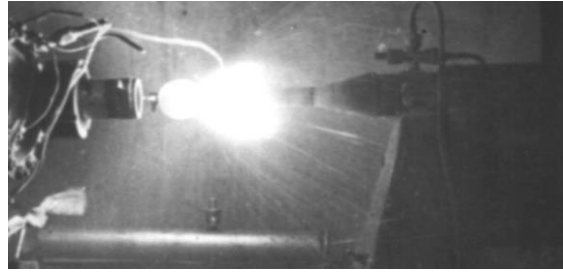
12



13



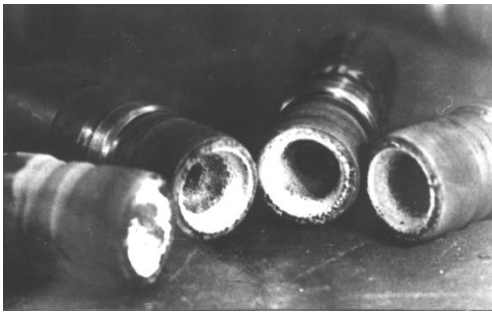
14



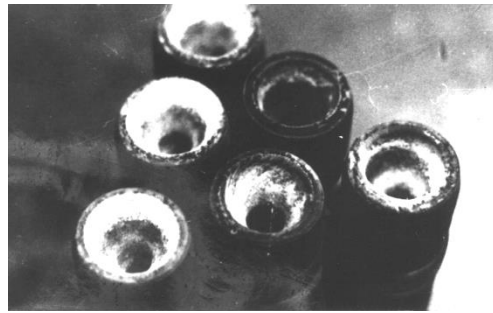
15

б)

Рисунок 3.2 – Кінокадри загальної картини передчасних пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних ІЧ-випромінювачів (а) та освітлювальних виробів (б) в умовах надзвукового обдуву потоком повітря зі швидкостями до $2,5 \cdot 10^3$ м/с (використовувалось стандартне піротехнічне обладнання, що моделює умови запуску та польоту): 1, 2, 3 – заряди сумішей на основі порошоків магнію та нітрату натрію з добавками органічних речовин; 4, 5, 6, 7 – заряди сумішей на основі порошоків магнію та нітрату натрію з добавками неорганічних речовин; 8, 9, 10, 11 – заряди сумішей на основі порошоків алюмінію та нітрату натрію з добавками органічних речовин; 12, 13, 14, 15 – заряди сумішей на основі порошоків алюмінію та нітрату натрію з добавками неорганічних речовин.



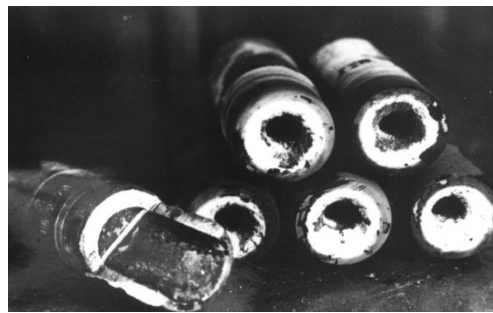
1



2



3



4

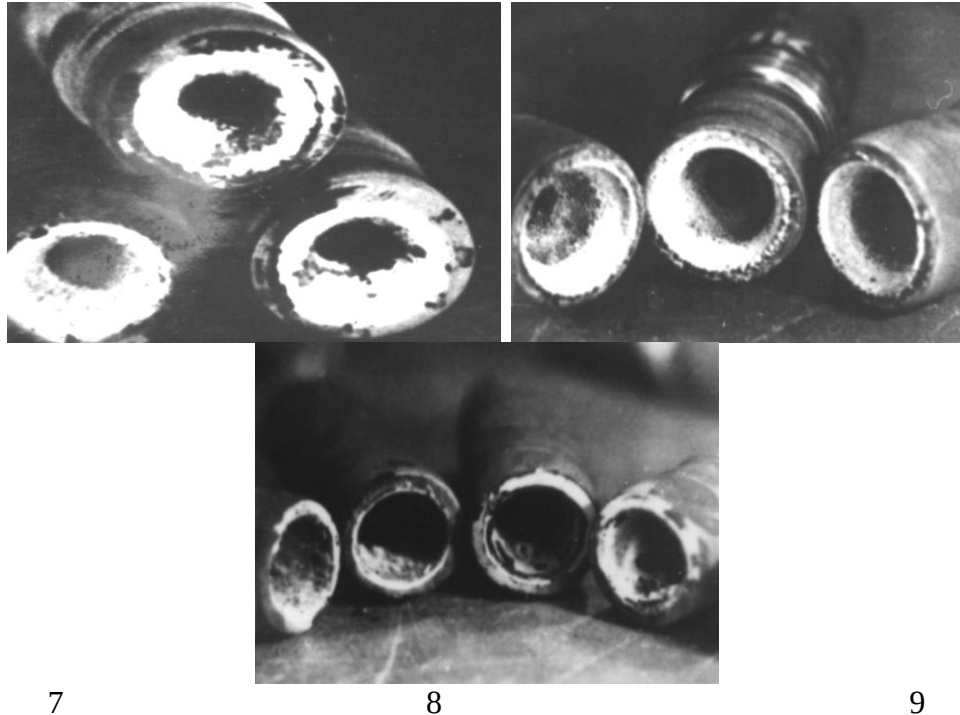


Рисунок 3.3 – Різні ракурси серійних піротехнічних ІЧ-випромінювачів після їх передчасного пожежонебезпечного руйнування в умовах надзвукового обдуву потоком повітря (швидкість V , час дії t): 1 – $V = 10^3$ м/с, $t = 12$ с; 2 – $V = 1,2 \cdot 10^3$ м/с, $t = 10$ с; 3 – $V = 1,5 \cdot 10^3$ м/с, $t = 7$ с; 4 – $V = 2 \cdot 10^2$ м/с, $t = 5$ с; 5 – $V = 7 \cdot 10^2$ м/с, $t = 14$ с; 6 – $V = 1,3 \cdot 10^3$ м/с, $t = 8$ с; 7 – $V = 2,3 \cdot 10^3$ м/с, $t = 3$ с.

Вперше розкрито механізм та розроблено математичні моделі процесу розвитку горіння ущільнених сумішей з порошків металевих палих, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин при зовнішніх термічних діях для прогнозування критичних діапазонів зміни швидкості горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків.

Нижче наведено результати теоретичних досліджень температури на поверхнях зарядів сумішей різної геометричної форми (плоскі пластини, циліндричні стержні, півсферичні елементи, пластини подвійної кривизни) (рис. 3.4).

Математична модель нагріву плоскої пластини. При зовнішній тепловій дії на поверхню пластини поступає рівномірно розподілений тепловий потік $q_n(t)$ (рис. 3.5). При цьому розглядається пластина, для

якої $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$ (одномірність розподілу тепла углиб пластини), а також

глибина зони термодії $\delta \approx H$ ($\delta = 2 \cdot \sqrt{a^2 \cdot \tau}$, де a^2 – коефіцієнт температуропровідності суміші ($\text{м}^2/\text{с}$); τ – час зовнішньої теплової дії, с), тобто враховується теплообмін на нижньому боці пластини. Також вважається, що тепловтрати за рахунок випромінювання знехтувано малі (внаслідок малих значень температури поверхні заряду (не більше 1100...1300 K)).

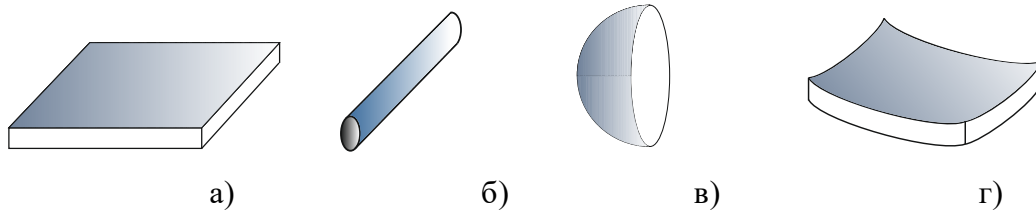


Рисунок 3.4 – Загальний вигляд зарядів сумішей загальнопромислових піротехнічних виробів (фейерверочні петарди та зірки, освітлювальні, сигнальні та імітуючі засоби та ін.): плоскі пластини (а), циліндричні стержні (б), півсферичні елементи (в), пластини подвійної кривизни (г).

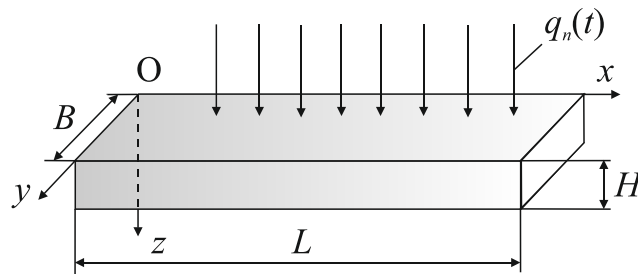


Рисунок 3.5 – Схема нагрівання плоскої пластини зовнішньою тепловою дією: B , H , L – ширина, товщина та довжина пластини, м; $B < L$, $H < B$; $q_n(t)$ – зовнішній тепловий потік, $\text{Вт}/\text{м}^2$.

Таким чином, розглядається така одномірна, нестационарна та нелінійна математична модель поверхневого нагріву пластини:

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

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

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

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

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

Для знаходження розв’язку задачі (3.1) – (3.4) врахуємо залежності об’ємної теплоємності $C_V(T)$ і коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$ сумішей:

$$C_V(T) = CV_0 \cdot T^\nu; \quad \lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu, \quad (3.5)$$

де CV_0 , λ_0 , ν – емпіричні константи.

Зробимо заміну змінних

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

Одержуємо систему рівнянь

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

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

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

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

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

Для розв’язання системи рівнянь (3.7) – (3.11) використовуємо стандартне косинус-перетворення Фур’є та, у підсумку, отримуємо для функції $\theta(z,t)$ наступний вираз:

$$\theta(z,t) = \frac{a_0^2}{H} \cdot \int_0^t \bar{q}_n(\tau) d\tau + \frac{2 \cdot a_0^2}{H} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H} \cdot$$

$$\cdot \left(\int_0^t \bar{q}_n(\tau) \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot (t-\tau)} d\tau \right). \quad (3.12)$$

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

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

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

З спеціальної літератури [] знаходимо, що

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

Тоді отримуємо

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

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

отримуємо

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

$$\cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \left. \vphantom{\sum_{n=1}^{\infty}} \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.17)$$

Математична модель нагріву циліндричного стержня. Розглядаються суцільні протяжні циліндричні стержні з радіусом R ($R \ll D$ – довжина циліндричного стержня) з сумішей (рис. 3.6). Для значень R , які використовуються на практиці ($R = (10 \dots 30) \cdot 10^{-3}$ м), виконується умова $R \gg \delta = 2\sqrt{a_0^2 \cdot \tau}$, тобто глибина проникнення теплової хвилі у стержень набагато менше його радіуса. Тоді цей елемент можна розглядати як необмежений циліндр, бокова поверхня якого нагрівається тепловим потоком $q_n(t)$. Вважається, що здійснюється рівномірний нагрів поверхні стержня, тоді $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} \approx 0$. При цьому тепловіддача за рахунок конвекції та радіації не враховується.

Рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у необмеженому циліндричному стержні мають вигляд:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

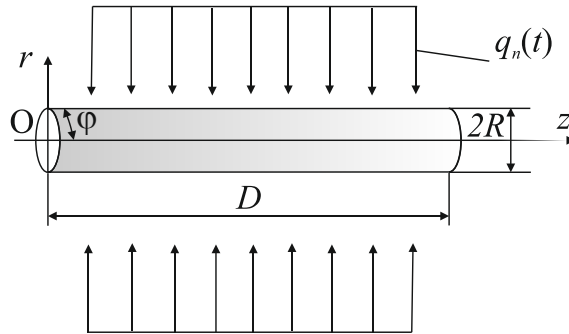


Рисунок 3.6 – Схема нагрівання циліндричного стержня зовнішньою тепловою дією: R , D – радіус та довжина стержня, м; $q_n(t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , z , φ – циліндричні координати.

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

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

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

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

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

Ряд у виразу (3.29) достатньо швидко сходиться, тому для практичних розрахунків обмежуються декількома членами ряду (звичайно у межах 5 або 6). Для проведення розрахунків функції Беселя $I_0(\mu_n)$, $I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R}\right)$ з високим ступенем точності (відносна похибка не перевищує $10^{-5}\%$) апроксимуються поліномами.

Математична модель нагріву півсферичного елемента.
Розглядаються суцільні півсферичні елементи з радіусом R_w (рис. 3.7). 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 елемент набагато менше його радіуса, тоді його можна розглядати як симетричний сферичний елемент, зовнішня поверхня якого нагрівається тепловим потоком $q_n(t)$. Розглядається тепловий потік, який рівномірно розподілений по зовнішній поверхні зразка ($\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$). 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. 3.7

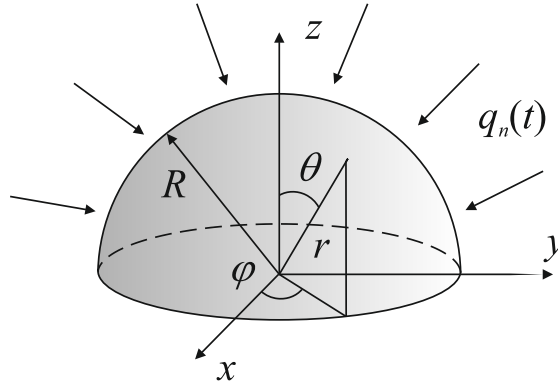


Рисунок 3.7 – Схема нагрівання півсферичного елемента зовнішньою тепловою дією: R_w – радіус елемента, м; $q_n(t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , θ , φ – сферичні координати.

Рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у півсферичному елементі мають вигляд:

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

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

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

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

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

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

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

де значення параметра p знаходяться з рівняння:

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

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

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

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

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

З умови (3.32) випливає

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

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

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

Розв'язок рівняння (3.39) має вигляд

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

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

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

Тоді розв'язок (3.40) має вигляд

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

Для переходу до оригіналу заздалегідь знайдемо

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

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

$$\begin{aligned} \bar{T}(r,t) = & \frac{3}{R_w^3} \cdot \int_0^{R_w} r^2 \cdot f(r) \cdot dr + \frac{3 \cdot a_0^2}{\lambda \cdot R_w} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_n}{\sin^2(p_n \cdot R_w)} \cdot \\ & \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{p_n} \cdot e^{-a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot t} \cdot \frac{2}{R_w} \cdot \int_0^{R_w} r \cdot f(r) \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{p_n} \cdot dr + \frac{a_0^2}{\lambda} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_w p_n \cdot \sin(p_n \cdot R_w)}{p_n \cdot \sin^2(p_n \cdot R_w)} \cdot \\ & \cdot \frac{\sin(p_n \cdot r)}{r} \cdot e^{-a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot t} \cdot \frac{2}{R_w} \cdot \int_0^t q_n(\tau) \cdot e^{a_0^2 \cdot p_n^2 \cdot \tau} \cdot d\tau. \end{aligned} \quad (3.44)$$

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

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

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

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

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

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

одержуємо наступний розв'язок розглядуваної задачі:

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

Математична модель нагріву пластини подвійної товщини.

Розглядувані пластини являють собою вирізані елементи з криволінійною поверхнею, що має подвійну кривизну (r_1, r_2 – головні радіуси кривизни поверхні елемента при $z = 0$) та товщину H (рис. 3.8).

Для використовуваних на практиці значень H ($H = (6...12) \cdot 10^{-3}$ м) виконується умова $H \gg \delta = 2 \cdot (a_0^2 \cdot \tau)^{1/2}$, тобто глибина проникнення теплової хвилі у пластину набагато менше її товщини та її можна розглядати як напівобмежене криволінійне середовище ($\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$).

При цьому тепловтрати за рахунок конвекції та радіаційного потоку не враховуються. В цьому випадку рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у пластині мають вигляд:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де

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

(3.57)

Використовуємо для розв'язку (3.53) – (3.56) метод інтегральних перетворювань (перетворювання Лапласа по змінній t):

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

Отримуємо диференціальне рівняння у зображеннях

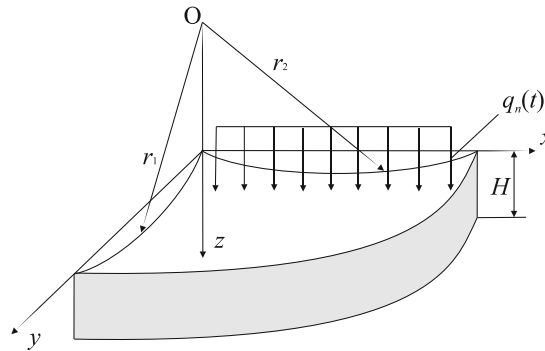


Рисунок 3.8. – Схема нагрівання пластини подвійної кривизни зовнішньою тепловою дією: r_1, r_2 – радіуси кривизни поверхні пластини, м; H – товщина пластини, м; $q_n(r, t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м².

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

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

У випадку різкої зміни умов теплообміну на поверхні пластини при $z = 0$ у перший період часу можуть виникнути великі градієнти температури, які викликають значні термічні напружки, особливо небезпечні для тонких пластин, що мають підвищену хрупкість. Ці градієнти звичайно існують на протязі малого періоду часу, коли збурення початкового розподілу температури у пластині розповсюджуються на глибину z , малу у порівнянні з абсолютними значеннями радіусів кривизни r_1 та r_2 . Якщо після диференціювання по z

у рівнянні (3.53) знехтувати абсолютними значеннями $\frac{z}{r_1}$ та $\frac{z}{r_2}$ у

порівнянні з одиницею, то воно прийме вигляд

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

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

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

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

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

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

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

Враховуючи це, отримуємо

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

Тепер по таблиці зображень знаходимо:

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

З врахуванням (3.57) отримуємо

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_{n0}}{\lambda_0 \cdot \chi} \cdot \left[e^{-\chi \cdot z} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2a_0 \cdot t^{\frac{1}{2}}} \right) \right] - \right. \right. \\ \left. \left. - e^{a_0^2 \cdot \chi^2 \cdot t} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(a_0 \cdot \chi \cdot t^{\frac{1}{2}} + \frac{z}{2a_0 \cdot t^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.66)$$

Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів, перевищення яких призводить до передчасного займання та вибухонебезпечного розвитку горіння зарядів сумішей та пожежонебезпечного руйнування виробів. Отримані формули (3.17), (3.29), (3.48) та (3.66) за допомогою відомих фізико-технічних характеристик сумішей, а також стандартного програмного забезпечення дозволяють проводити розрахунки в діалоговому режимі та режимі реального часу на сучасних ПК розподілів температур у поверхневих шарах широкого класу зарядів багатокomпонентних нітратно-

металізованих сумішей різної геометричної форми та розмірів (плоскі пластини, циліндричні стержні, півсферичні елементи, пластини подвійної кривизни) в залежності від основних параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку q_n та часу його дії t), яким можуть піддаватись піротехнічні вироби при їх зберіганні та транспортуванні (наприклад, в умовах пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби або при їх транспортуванні в умовах займанні навколишніх палих матеріалів з високими температурами полум'їв (табл. 3.1)).

В результаті проведених досліджень (рис. 3.9 – 3.12) встановлено, що зростання теплового потоку q_n від $1,9 \cdot 10^5$ Вт/м² до $3,6 \cdot 10^6$ Вт/м² призводить до зростання температури поверхні заряду T_n (максимальної температури при поверхневому нагріванні сумішей) у 5...6 разів при часі термічного впливу $t = 40...50$ с, а при $t = 60...70$ с відбувається різке зростання T_n (більше, ніж у 10...20 разів).

В якості пожежонебезпечних термодій на поверхню піротехнічних виробів на основі розглядуваних нітратно-металізованих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування приймаються дії, що мають критичні значення параметрів (значення зовнішніх теплових потоків від одиничних джерел тепла (q_{nj}^* , $j = 1, 2, \dots$) та часів їх теплового впливу (t_j^* , $j = 1, 2, \dots$), при яких температури поверхонь зарядів сумішей задовільняють наступним умовам

$$T_n > T_3^i, \quad i=1, 2, \dots, \quad (3.67)$$

де T_n – температура поверхні заряду суміші; T_3^i – температура, при якій починається саморозігрів заряду i -ї суміші в результаті процесу екзотермічного окиснення металевого пального у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок розглядуваних речовин (так звана температура займання T_3 частинок металів у активних газоподібних продуктах), яка залежить від технологічних параметрів

сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності) та зовнішніх умов (температури, тиску навколишнього середовища).

Невиконання умов (3.67) призводить до швидкого займання заряду суміші (в межах $10^{-3} \dots 10^{-2}$ с) з подальшим прискоренням процесу його горіння в умовах зростаючих температур нагріву та зовнішніх тисків, що веде до передчасного спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування виробів та викиду у навколишнє середовище високотемпературних (до $3000 \dots 4000$ К) конденсованих продуктів згоряння (високотемпературного конденсату), а також нагрітих частин зарядів, що не згоріли, які здатні спалахувати та руйнувати навколишні об'єкти.

Таблиця 3.1 – Значення температур полум'їв та ступені їх чорноти основних паливних матеріалів

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

Примітка: Діапазон зміни зовнішнього теплового потоку $q_n = 1,9 \cdot 10^5 \dots 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м².

Аналіз існуючих досліджень поведінки компонентів розглядуваних сумішей в умовах підвищених температур нагріву дозволяють встановити наступні особливості високотемпературного окиснення та займання частинок Mg та Al у активних окиснювальних середовищах (O_2 , $O_2 + N_2$, CO, CO_2 та ін.), які є основними газоподібними продуктами розкладання $NaNO_3$ та розглядуваних добавок при температурах, притаманних к-фазі сумішей в умовах горіння ($1100 \dots 1300$ К). Добавки неорганічних речовин (фториди металів) при вказаних температурах не розкладаються та є практично інертними. Процес їх розкладання та участь у хімічних

реакціях відбувається вже у зоні полум'я та надають суттєвий вплив на температуру продуктів згоряння сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату. Крім цього, встановлено, що основним активним газоподібним продуктом розкладання сумішей є O_2 (відносна масова концентрація $C_{O_2} = 0,4...0,5$), а решта активних газоподібних продуктів розкладання сумішей складають соті частки C_{O_2} та не надають суттєвого впливу на T_3^i . Існуючі дані є обмеженими та не дозволяють комплексно оцінювати вплив на T_3^i таких важливих параметрів, як середній розмір частинок металевого пального (d_m , мкм), відносний масовий вміст кисню у газоподібних продуктах розкладання сумішей (C_{O_2}) та тиск навколишнього середовища (P , Па), що характеризують їх здатність до прискорення процесу займання та розвитку горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що для використовуваних на практиці діапазонів зміни розглядуваних параметрів (d_m , C_{O_2} , P) процеси займання частинок металів протікають стабільно та не мають вибухового характеру. Крім цього, зміна вказаних керованих параметрів суттєво впливає на характер поведінки температури займання частинок металів: збільшення d_m і C_{O_2} призводить до зменшення T_3 відповідно у 1,2...1,3 разу та у 1,1...1,2 разу (для частинок Mg); у 1,15...1,2 разу та у 1,2...1,25 разу (для частинок Al), а збільшення P – до зростання T_3 у 1,25...1,35 разу (для частинок Mg) та у 1,2...1,25 разу (для частинок Al) (рис. 3.13 – 3.15).

Отримані експериментальні дані дозволили встановити діапазони змін температури займання частинок металів у газоподібних продуктах термічного розкладання сумішей: $T_3 = 1250...1530$ К – для частинок магнію ($54 \leq d_m \leq 305$ мкм; $0,4 \leq C_{O_2} \leq 0,6$; $10^5 \leq P \leq 10^7$ Па); $T_3 =$

1370...1680 К – для частинок алюмінію ($54 \leq d_m \leq 310$ мкм; $0,4 \leq C_{O_2} \leq 0,6$; $10^5 \leq P \leq 10^7$ Па).

Порівнюючи отримані вище діапазони температури T_n з вказаними діапазонами зміни температур T_3^i можна встановити, що дійсно, тільки при певних значеннях розглядуваних параметрів зовнішніх термодій (q_{nj}^* ($j = 1, 2, \dots$) та t_j^* ($j = 1, 2, \dots$)) значення температури T_n починають перевищувати T_3^i (рис. 3.9 – 3.12).

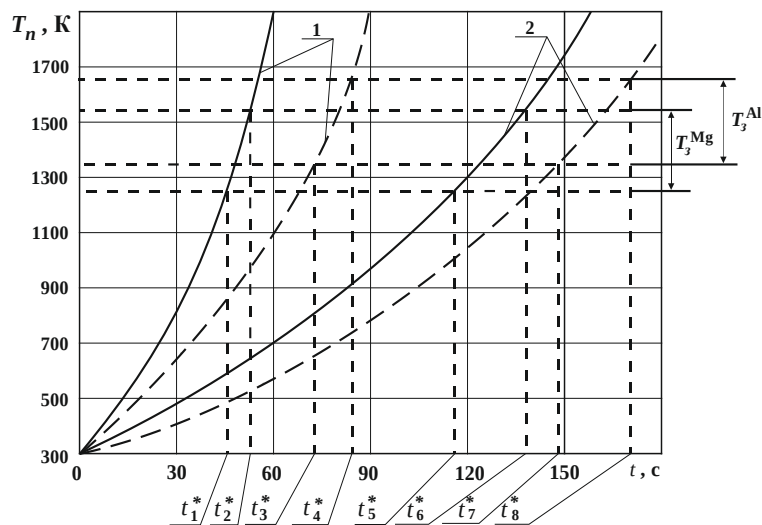


Рисунок 3.9 – Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді плоскої пластини від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5$ Вт/м²; ——— – суміш на основі Mg + NaNO₃; - - - - - Al + NaNO₃.

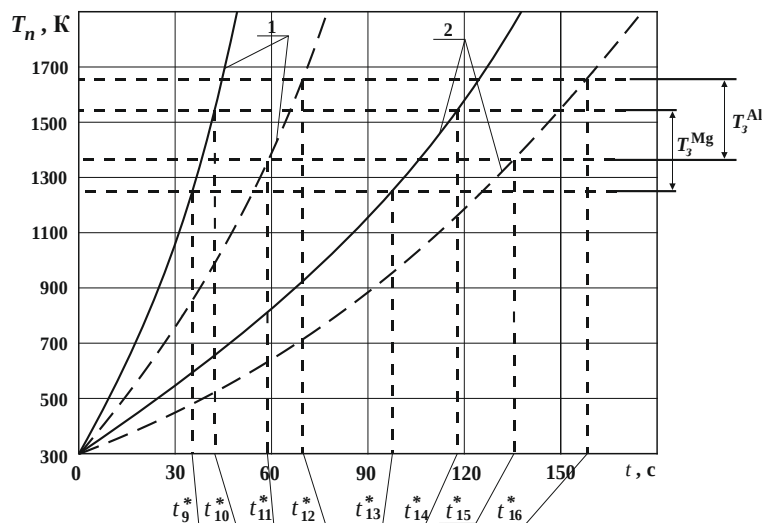


Рисунок 3.10 – Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді циліндричного стержня від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – q_n

$= 3,6 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; ——— – суміш на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$; - - - - - $\text{Al} + \text{NaNO}_3$.

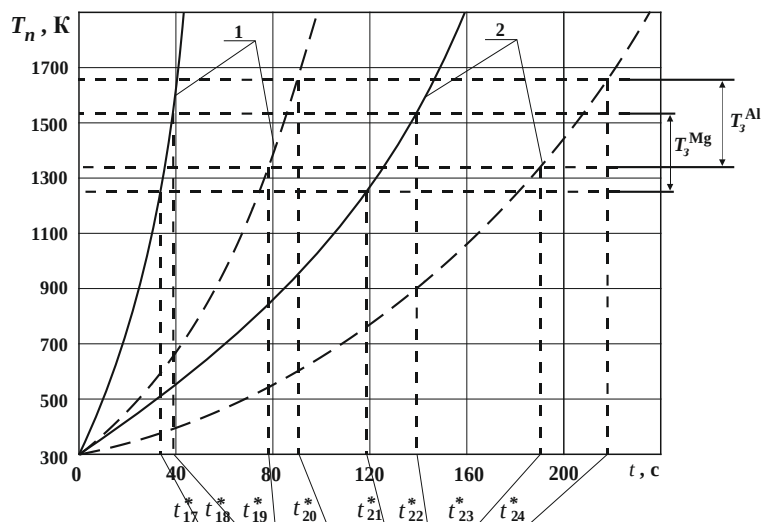


Рисунок 3.11 – Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді півсферичного елемента від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; ——— – суміш на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$; - - - - - $\text{Al} + \text{NaNO}_3$.

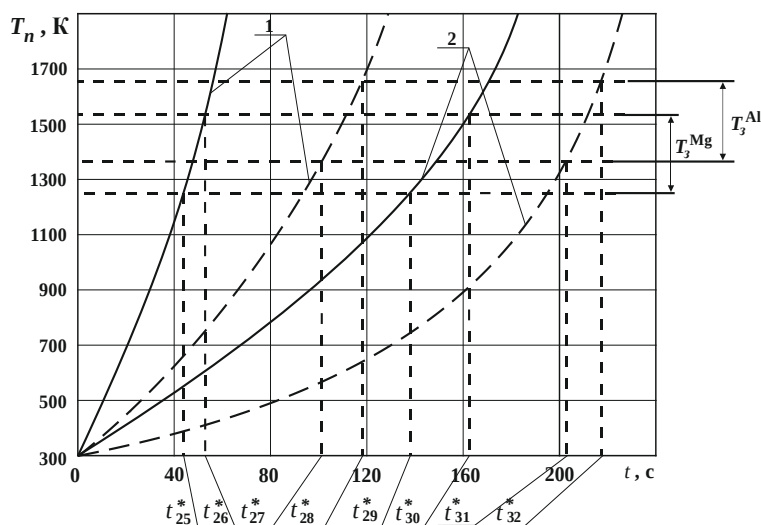
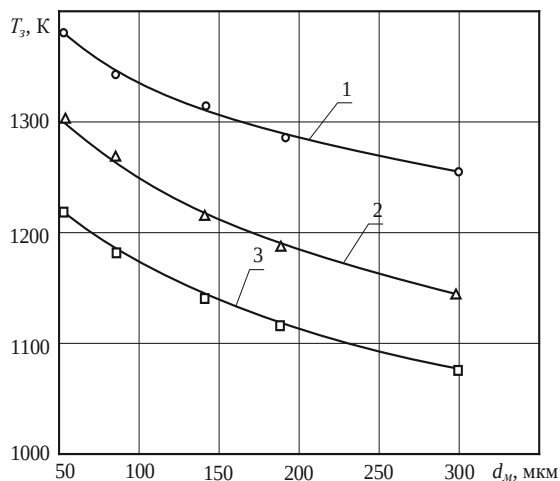
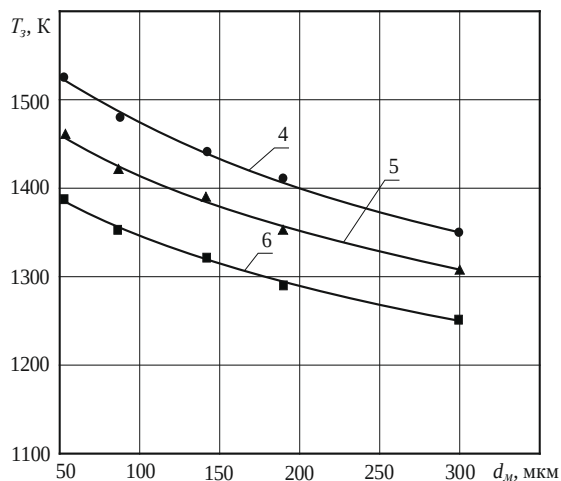


Рисунок 3.12 – Залежності температури поверхні заряду суміші у вигляді пластини подвійної кривизни від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q_n = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$; ——— – суміш на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$; - - - - - $\text{Al} + \text{NaNO}_3$.

Зокрема, з результатів, представлених на рис. 3.9 – 3.12 випливає, що пожежонебезпечні темодії на поверхню зарядів сумішей визначаються природою сумішей та геометричною формою їх зарядів. (табл. 3.2).

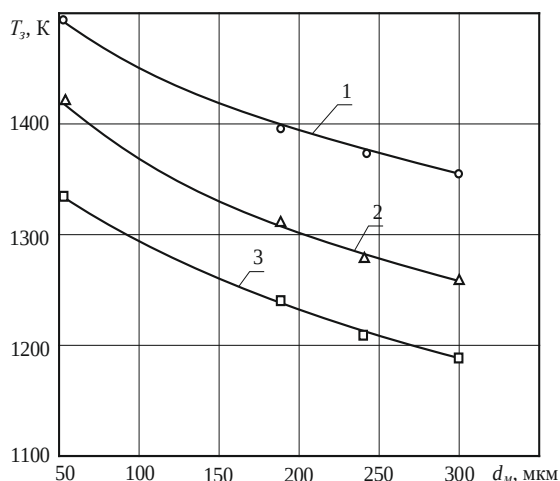


а)

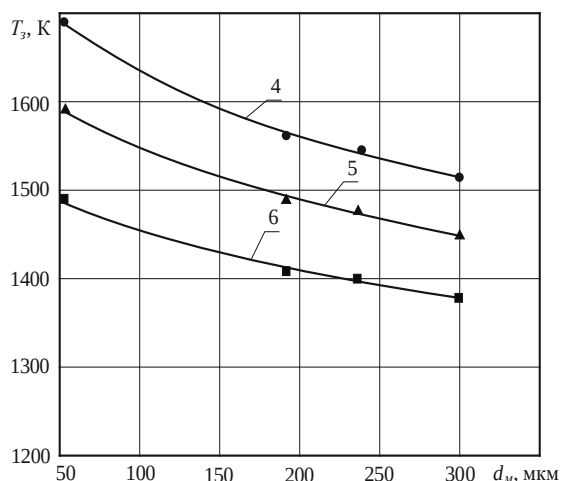


б)

Рисунок 3.13 – Вплив відносної масової концентрації кисню (а) та зовнішнього тиску (б) на залежність температури займання частинки магнію у газоподібних продуктах розкладання сумішей від її середнього розміру: а) – вплив C_{O_2} ($P = 10^5$ Па); 1 – $C_{O_2} = 0,4$; 2 – $C_{O_2} = 0,5$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; б) – вплив P ($C_{O_2} = 0,4$); 4 – $P = 10^7$ Па; 5 – $P = 10^6$ Па; 6 – $P = 10^5$ Па; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

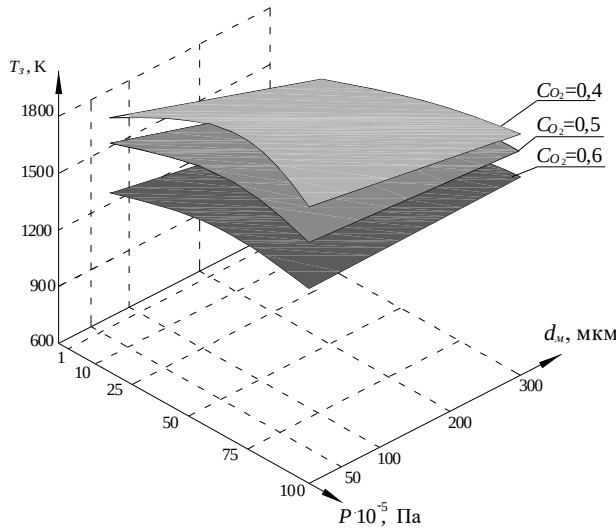


а)

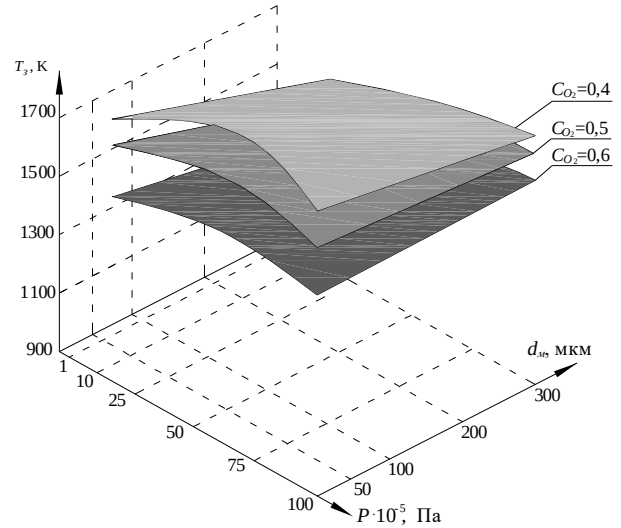


б)

Рисунок 3.14 – Вплив відносної масової концентрації кисню (а) та зовнішнього тиску (б) на залежність температури займання частинки алюмінію у газоподібних продуктах розкладання сумішей від її середнього розміру: а) – вплив C_{O_2} ($P = 10^5$ Па); 1 – $C_{O_2} = 0,4$; 2 – $C_{O_2} = 0,5$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; б) – вплив P ($C_{O_2} = 0,4$); 4 – $P = 10^7$ Па; 5 – $P = 10^6$ Па; 6 – $P = 10^5$ Па; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

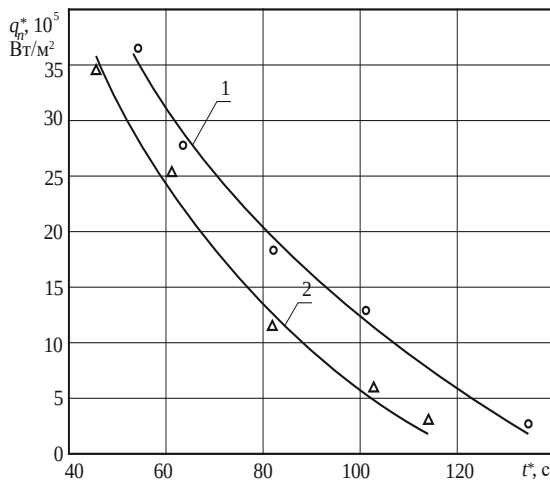


а)

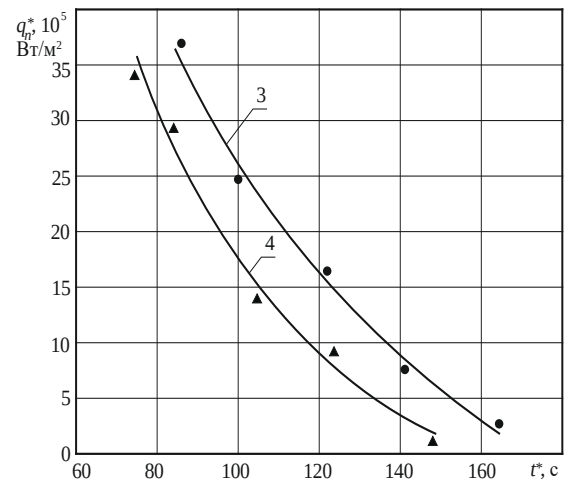


б)

Рисунок 3.15 – Зображення залежностей температури займання частинок магнію (а) та алюмінію (б) у газоподібних продуктах розкладання сумішей від C_{O_2} , d_m та P .



а)



б)

Рисунок 3.16 – Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі $Mg + NaNO_3$ (а) та $Al + NaNO_3$ (б) у вигляді плоскої пластини ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

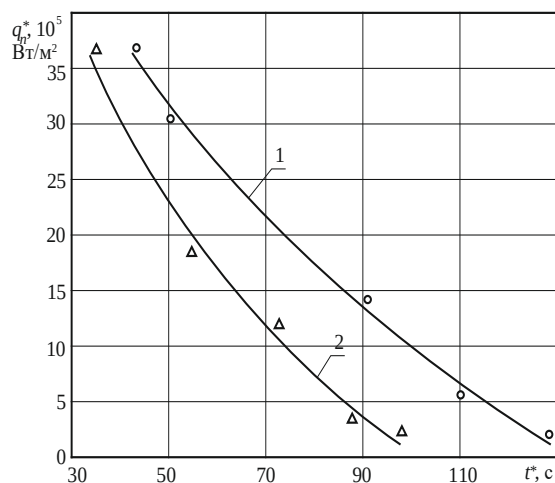
Порівняння розрахункових значень параметрів q_{nj}^* та t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) з експериментальними даними, представленими на рисунках 3.16–3.19, демонструє високий рівень відповідності. Відмінності між розрахунковими та експериментальними результатами залишаються в межах 6–8 %, що вказує на достатню точність проведених розрахунків і їхню узгодженість із реальними даними. Такий невеликий розкид

підтверджує коректність використаних методів та прийнятих припущень у процесі моделювання.

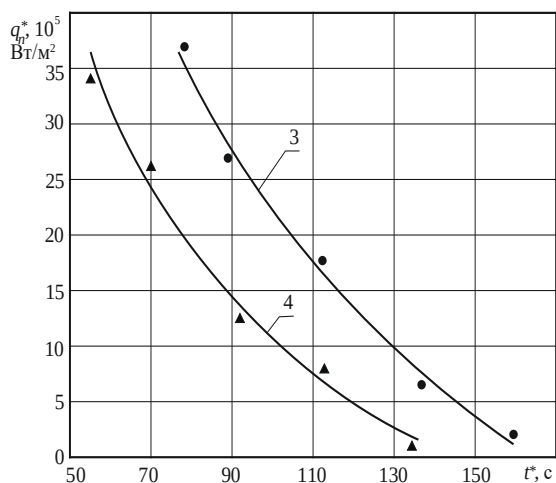
Таблиця 3.2 – Діапазони зміни критичних значень зовнішніх теплових потоків q_{nj}^* ($j = 1, 2, \dots$) та часів їх дії t_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на заряди сумішей різної геометричної форми

Параметр Суміш	q_{nj}^* , Вт/м ²	t_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді плоскої пластини)	3,6·10 ⁶	$t_1^* > 47$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_2^* > 53$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_5^* > 113$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_6^* > 135$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді циліндричного стержня)	3,6·10 ⁶	$t_9^* > 32$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{10}^* > 43$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{13}^* > 96$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{14}^* > 119$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді півсферичного елемента)	3,6·10 ⁶	$t_{17}^* > 35$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{18}^* > 39$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{21}^* > 117$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{22}^* > 141$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (заряд у вигляді пластини подвійної кривизни)	3,6·10 ⁶	$t_{25}^* > 49$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{26}^* > 61$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	1,9·10 ⁵	$t_{29}^* > 137$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$t_{30}^* > 163$ при $T_n > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді плоскої пластини)	3,6·10 ⁶	$t_3^* > 72$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_4^* > 84$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	1,9·10 ⁵	$t_7^* > 143$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К

		$t_8^* > 162$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді циліндричного стержня)	$3,6 \cdot 10^6$	$t_{11}^* > 59$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{12}^* > 74$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	$1,9 \cdot 10^5$	$t_{15}^* > 135$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{16}^* > 158$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді півсферичного елемента)	$3,6 \cdot 10^6$	$t_{19}^* > 78$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{20}^* > 92$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	$1,9 \cdot 10^5$	$t_{23}^* > 183$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{24}^* > 215$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (заряд у вигляді пластини подвійної кривизни)	$3,6 \cdot 10^6$	$t_{27}^* > 102$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{28}^* > 118$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К
	$1,9 \cdot 10^5$	$t_{31}^* > 205$ при $T_n > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$t_{32}^* > 217$ при $T_n > (T_3^{Al})_{max} = 1680$ К

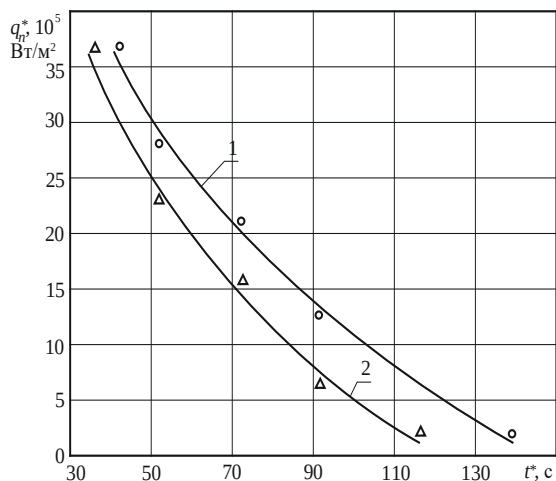


а)

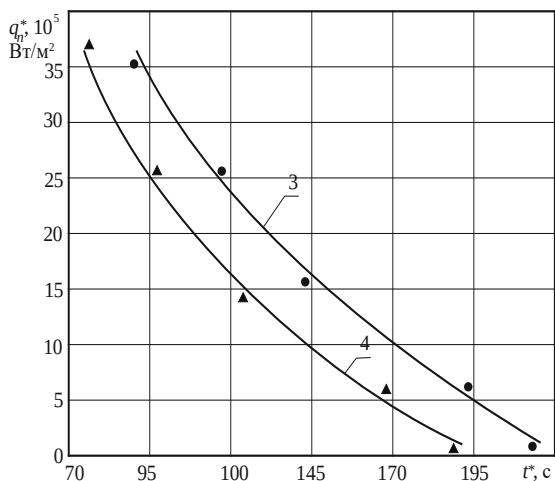


б)

Рисунок 3.17 – Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді циліндричного стержня ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ———— – розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

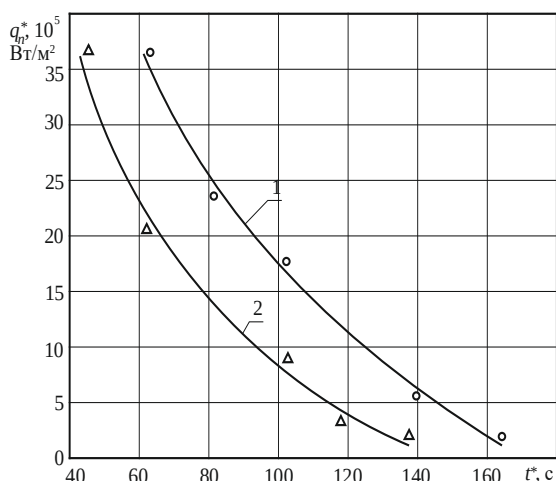


а)

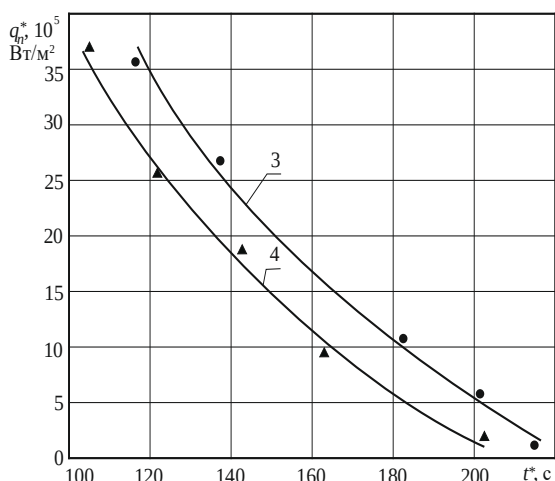


б)

Рисунок 3.18 – Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді півсферичного елемента ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ——— розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.



а)



б)

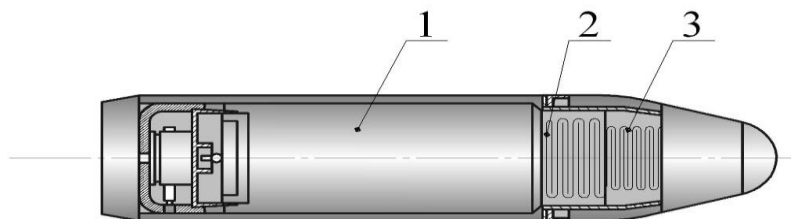
Рисунок 3.19 – Залежності $q_n^*(t^*)$ заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ (а) та Al + NaNO₃ (б) у вигляді пластини подвійної кривизни ($C_{O_2} = 0,6$; $P = 10^5$ Па): 1 – $d_m = 54$ мкм (Mg); 2 – $d_m = 305$ мкм (Mg); 3 – $d_m = 56$ мкм (Al); 4 – $d_m = 310$ мкм (Al); ——— розрахункова крива; ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

Основою освітлювальних виробів та піротехнічних ІЧ-випромінювачів є, так званий, освітлювальний елемент (факел, зірка тощо), що являє собою металевий стакан або півсферичний обтічник + металевий стакан, куди запресовуються заряди спалахувачів на основі розглядуваних піротехнічних нітратно-металевих сумішей та основні

заряди спеціальних багатокомпонентних піротехнічних сумішей. Загальний вигляд типових освітлювальних виробів, а також піротехнічних ІЧ-випромінювачів, схеми їх дії та штатні умови застосування представлено на рис. 3.20 – 3.22 .

При спрацьовуванні освітлювального виробу хвостова частина корпусу відокремлюється від головної, освітлювальний елемент виштовхується з корпусу та одночасно спалахує, а потім спускається на парашуті (є також безпарашутні вироби), освітлюючи ціль (місцевість, окремі об'єкти тощо). При цьому швидкість пострілу малогабаритних виробів (діаметр $4 \cdot 10^{-2}$ м та менше) перевищує швидкість звуку у декілька разів, тобто при пострілі з пускової установки піддається ударним термовпливам.

Освітлювальні вироби



- 1 – освітлювальний елемент (сталевіа циліндрична оболонка, в яку запресовані заряд спалахувача та основний заряд багатокомпонентної піротехнічної суміші); 2 – парашут; 3 – пружина для виштовхування системи освітлювальний елемент – парашут з корпусу виробу.

Схема дії освітлювальних виробів

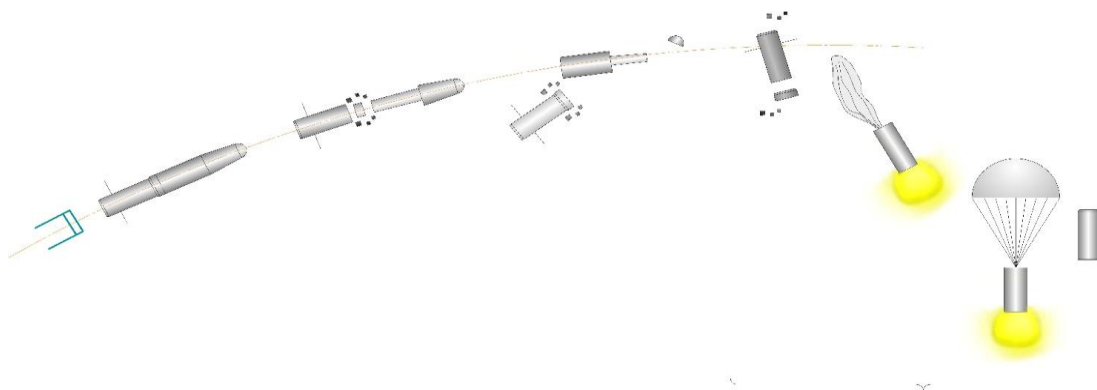
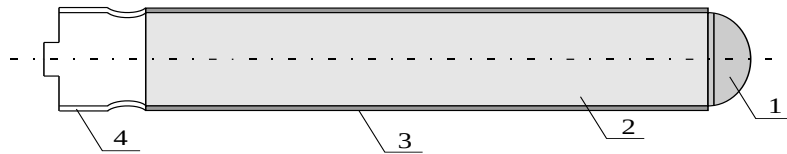


Рисунок 3.20 – Загальний вигляд типових освітлювальних виробів та схема їх дії.

Піротехнічні ІЧ-випромінювачі



1 – півсферичний обтічник з зарядом спалахувача; 2 – основний заряд багатокомпонентної піротехнічної суміші; 3 – металева оболонка; 4 – різьбовий хвостовик для кріплення.

Схема дії ІЧ-випромінювачів

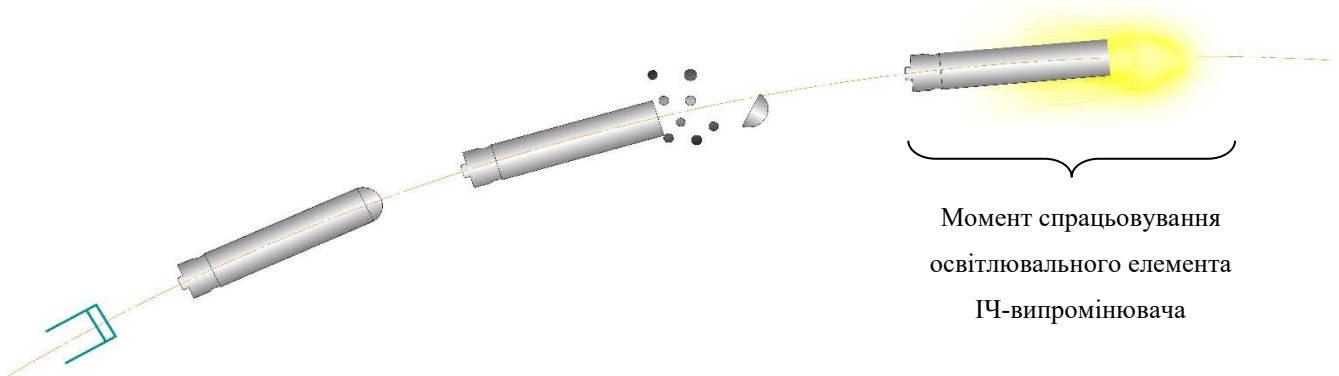
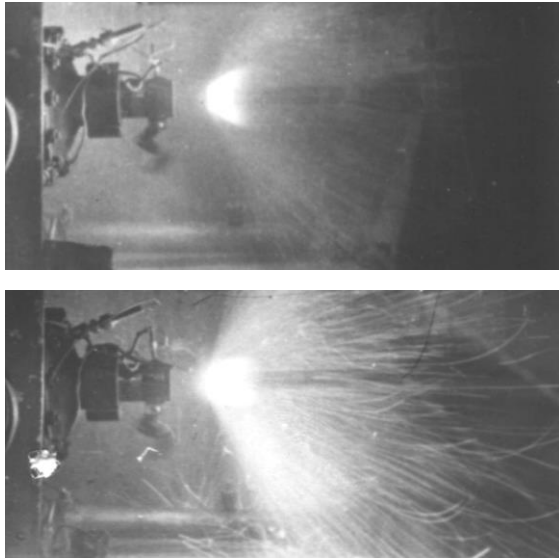


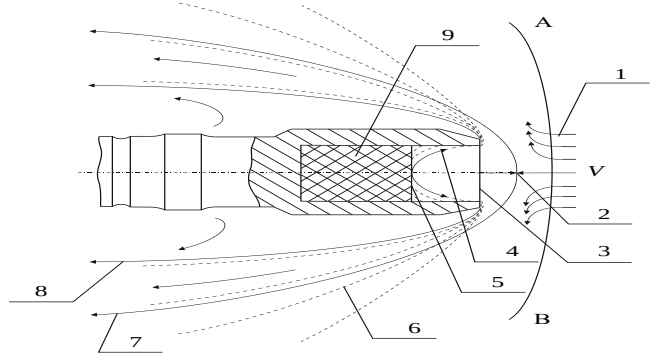
Рисунок 3.21 – Загальний вигляд типових піротехнічних ІЧ-випромінювачів та схема їх дії.

При спрацьовуванні ІЧ-випромінювача відстрілюється обтічник та ініціюється займання та горіння основного заряду піротехнічної суміші, в результаті створюється потужне джерело теплового ІЧ-випромінювання, так звана хибна тепла ціль для систем наведення та спостереження за об'єктами, що літають. Так піротехнічні ІЧ-випромінювачі практично усі є малогабаритними (діаметр до $2,5...3,5 \cdot 10^{-2}$ м) та запускаються у більшості випадків з об'єктів, що летять, швидкість їх пострілу може перевищувати швидкість звуку у декілька разів.

У процесі експлуатації піротехнічні інфрачервоні (ІЧ) випромінювачі зазнають значних ударних та термічних впливів, що є характерним для умов їхнього застосування. Такі фактори можуть впливати на стабільність їхньої роботи, ефективність випромінювання, а також загальну довговічність пристроїв. Це потребує врахування при проектуванні та виборі матеріалів, здатних витримувати екстремальні навантаження під час використання.



а)



б)

Рисунок 3.22 – Штатні умови застосування піротехнічних виробів (при горінні зарядів сумішей): а) – кінокадри зйомки загальної картини спрацьовування виробів; б) – схематичне зображення штатних умов: 1 – основний потік повітря; 2 – загальна критична точка (швидкості потоків рівні); 3 – початкове положення поверхні горіння; 4 – поточне положення поверхні горіння; 5 – розплав, який викидається з металевої оболонки; 6 – траєкторії руху конденсованих продуктів згоряння; 7, 8 – межі сформованого ядра полум'я; 9 – заряд.

Зовнішні термодії на металеві корпуси піротехнічних виробів, що призводять до їх можливих пожежонебезпечних руйнувань. Як вказувалося вище, розглядувані вироби з нітратно-металевими спалахувачами при їх застосуванні (умови пострілу та польоту (запуск з нерухомих наземних установок або з літальних апаратів)) можуть піддаватися інтенсивному нагріву поверхні виробів надзвуковим повітряним потоком (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Значення температури виробів (T_w , К) залежно від швидкості обдуву повітряним потоком (V , м/с) та режиму обтікання (за даними продувок тіл різної геометричної форми в аеродинамічних трубах)

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

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

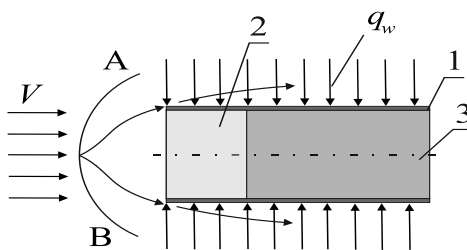


Рисунок 3.23 – Схема нагріву освітлювального виробу (умови пострілу та польоту): 1 – циліндрична металева оболонка; 2 – заряд спалахувача; 3 – основний заряд багатокомпонентної піротехнічної суміші; V – швидкість надзвукового потоку повітря; АВ – фронт ударної хвилі; q_w – тепловий потік, що поступає на поверхню корпусу виробу з приграничного шару при гальмуванні газового потоку.

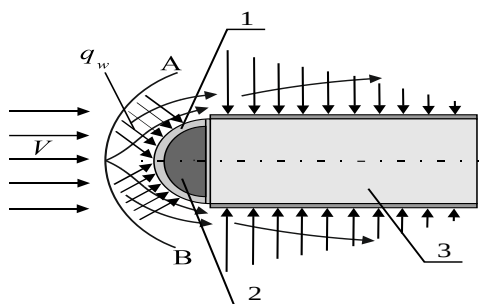


Рисунок 3.24 – Схема нагріву піротехнічного ІЧ-випромінювача (умови пострілу та польоту): 1 – півсферична металева оболонка; 2 – заряд спалахувача; 3 – основний заряд багатокомпонентної піротехнічної суміші.

При перевищенні критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів (швидкості обдуву потоком повітря, часу його дії) відбувається істотний нагрів найбільш реакційноздатних до підвищених температур зарядів спалахувачів (рис. 3.23, 3.24), що призводить до їх передчасних локальних спалахувань під герметичними корпусами виробів та подальшого розвитку процесу горіння в умовах зростаючих підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, що призводить, у кінцевому підсумку, до пожежонебезпечних руйнувань виробів.

Математичне моделювання термовпливів надзвукового потоку повітря на циліндричну металеву оболонку. Одним з критеріїв, що оцінює аеродинамічне нагрівання й прогнозує зони найбільш сильного термовпливу на поверхні оболонки, можна розглядати розподіл температури на його поверхні при нульових кутах атаки й ковзання,

тобто при поздовжньому обтіканні потоком повітря із заданими швидкостями й висотами польоту, режимами обтікання й ін. При нульових кутах атаки й ковзання, які можна реалізувати на практиці відповідними програмами польоту виробів, їхнє нагрівання піддається розрахунку як для ламінарного, так і для турбулентного режимів обтікання виробу газовими потоками.

Крім цього, для досліджуваних розмірів оболонки при надзвуковому обдуві зі швидкостями V ($V > 7 \cdot 10^2 \dots 10^3$ м/с) реалізується по всій її довжині, в основному, турбулентний режим обтікання, тому що значення критерію Рейнольдса в цьому випадку $Re > 10^5$ (критерій Рейнольдса $Re = \frac{2 \cdot V \cdot R_3}{\nu}$, де R_3 – зовнішній радіус оболонки; ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості потоку повітря). Ламінарний режим реалізується тільки у окремих випадках (при невеликих радіусах оболонки й помірних швидкостях обдуву), коли $Re < 10^5$.

Нині відсутня закінчена теорія турбулентного теплообміну, тому замість розв'язання класичної контактної задачі аеродинамічного нагрівання розглядуваної оболонки використовується напівемпіричний підхід, похибка якого, як показують існуючі застосування цього підходу, лежить у межах 10...12 %.

Згідно цього підходу, на першому етапі розв'язується зовнішня газодинамічна задача обтікання на базі експериментальних даних продувки тіл різної геометричної форми (плоскі й вісесиметричні тіла) в аеродинамічних трубах та знаходиться тепловий потік q_n з приграничного шару, що залежить від швидкості польоту виробу, режиму обтікання (ламінарний, турбулентний) і змінюється уздовж обтічної поверхні.

На другому етапі розв'язується внутрішня задача нагріву оболонки товщини $H = R_3 - R_6$ при заданому зовнішньому тепловому потоці q_n (рис. 3.25).

Визначення теплового потоку з приграничного шару на поверхню оболонки. Для визначення на поверхні оболонки вказаних небезпечних зон знайдено розподіл теплового потоку з приграничного шару уздовж її поверхні в залежності від режиму обтікання. Для цього будемо ґрунтуватися на відомих газодинамічних законах [22].

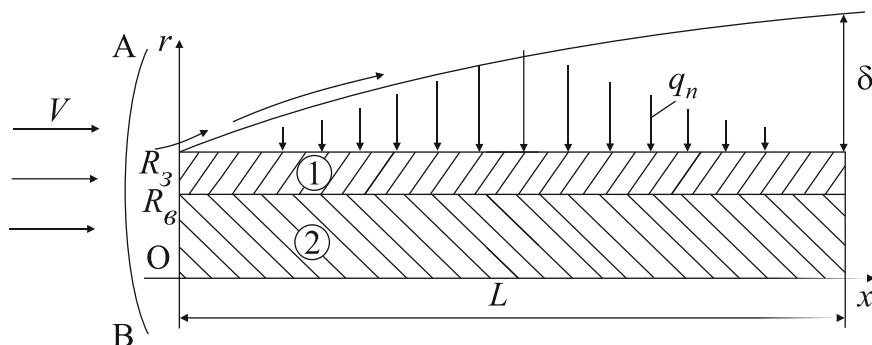


Рисунок 3.25 – Схема термоударного поверхневого нагрівання циліндричної металевої оболонки надзвуковим потоком повітря: 1 – оболонка; R_6 , R_3 – внутрішній та зовнішній радіуси оболонки відповідно; 2 – заряд суміші; АВ – фронт ударної хвилі; V – швидкість набігаючого потоку; δ – товщина динамічного приграничного шару; q_n – тепловий потік, що поступає з приграничного шару на поверхню оболонки; L – довжина оболонки ($L \gg R_3 - R_6$ – товщина оболонки).

Газодинамічну задачу будемо розглядати як квазістаціонарну, що справедливо для більшості практичних випадків, за винятком імпульсних режимів. Це обумовлено тим, що об'ємна теплоємність газового потоку (C_{V_2}) мала порівняно з об'ємною теплоємністю матеріалу оболонки (C_{V_0}), тобто $C_{V_2} / C_{V_0} \ll 1$. Припускаючи також, що газовий потік є нестисливим (справедливо для $V < 2 \cdot 10^3 \dots 3 \cdot 10^3$ м/с), для теплового потоку $q_n = \text{const}$ з приграничного шару (нульові кути атаки й ковзання) маємо такий вираз:

$$q_n = \frac{f(Pr)}{\left(\frac{\rho_\delta \cdot V_\delta x}{\mu_\delta}\right)^{1/5}} \cdot \rho_\delta \cdot V_\delta \cdot C_P \cdot (T_r - T_n), \quad (3.68)$$

де $f(Pr)$ – задана функція числа Прандтля Pr , що залежить від геометричної форми тіла й режиму обтікання ($Pr = C_P \cdot \mu / T_\delta$; ρ , V , μ , C_P , T_δ – відповідно густина, швидкість уздовж координати x , коефіцієнт динамічної в'язкості, теплоємність і коефіцієнт теплопровідності газового

потoku; T_n – температура поверхні оболонки; індекс “ δ ” – умови на зовнішній межі прикордонного шару; T_r – температура відновлення у приграничному шарі, яка являє собою температуру повітря в безпосередній близькості до поверхні оболонки і визначається за такою емпіричною формулою:

$$T_r = T_\delta (1 + 0,2 \cdot \bar{r} \cdot M^2), \quad (3.69)$$

де $\bar{r}$ – коефіцієнт відновлення, що характеризує частку кінетичної енергії зовнішнього потоку повітря, яка переходить у тепломісткість при повному гальмуванні потоку (для ламінарного режиму обтікання звичайно приймають $\bar{r} = 0,85$, а для турбулентного режиму – $\bar{r} = 0,88 \dots 0,90$); M – число Маха ($M = \frac{V}{V_*}$, де V_* – швидкість розповсюдження звуку в повітрі). Далі передбачається, що для зон, близьких до критичної точки залишається справедливою рівність $V = \bar{\beta} x$, де $\bar{\beta}$ – функція тільки числа V незбуреного потоку перед ударною хвилею (для ламінарного режиму зазначене співвідношення отримане шляхом вимірювання тиску й розрахунку швидкостей). Підстановка рівності $V = \bar{\beta} x$ у (3.68) дає

$$q_n = f(Pr) \cdot \bar{\beta}^{4/5} \cdot \mu_\delta \cdot x^{3/5} \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.70)$$

Підставляючи у (3.70) відомі газодинамічні співвідношення, одержуємо такий вираз для теплового потоку у випадку турбулентного режиму обтікання:

$$q_n(x, V) = \frac{0,001}{Pr^{0,6}} \cdot \left(\frac{\beta \cdot L}{V}\right)^{4/5} \cdot \left(\frac{v}{V \cdot L}\right)^{1/5} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho}\right)^{4/5} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu}\right)^{1/5} \cdot \rho \cdot V \cdot C_P \cdot (T_r - T_n) \cdot \left(\frac{x}{L}\right)^{3/5}, \quad (3.71)$$

де $v = \frac{\mu}{\rho}$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газового потоку.

Аналогічно для ламінарного режиму обтікання оболонки (для нульових кутів атаки та ковзання) тепловий потік можна представити у вигляді

$$q_n(x, V) = \frac{0,05}{Pr^{0,4}} \cdot \left(\frac{\beta \cdot L}{V}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{v}{V \cdot L}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu}\right)^{1/2} \cdot \rho \cdot V \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.72)$$

Для подальшої деталізації формул (3.71) та (3.72) скористаємось відомими газодинамічними співвідношеннями:

$$\bar{\beta} = \frac{V}{2 \cdot L} \cdot \left(\frac{8 \cdot (\gamma - 1) \cdot M^2 + 2}{(\gamma + 1) \cdot M^2} \cdot \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot \frac{(\gamma - 1) \cdot M^2 + 2}{2 \cdot \gamma \cdot M^2 - (\gamma - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma - 1}} \right)^{1/2}, \quad (3.73)$$

де $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ (повітря).

Співвідношення $\frac{P_\delta}{\rho}$ й $\frac{\mu_\delta}{\mu}$ визначаються розрахунком тиску за методом Ньютона й адіабатичного розширення від критичної точки уздовж поверхні оболонки (у напрямку x):

$$\frac{P_\delta}{\rho} = 6,35 \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma \cdot M^2} \right)^{-2,5} \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2} \right)^{-1} \cdot \bar{P}^{5/2}, \quad (3.74)$$

$$\frac{\mu_\delta}{\mu} = 0,447 \cdot M \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2} \right)^{-1/2} \cdot \frac{1+S/T}{1+S/T_T} \cdot \bar{P}^{3/14}, \quad (3.75)$$

де S – стала Сатерленда ($S = 110,4$ К); $\bar{P}$ – відношення тиску на зовнішній межі приграничного шару P_δ до тиску гальмування P_T ; T_T – температура гальмування. У роботі на базі порівняння експериментальних даних отримана досить точна (відносна похибка 3...5 %) формула для визначення розподілу тиску в напрямку x (для $M > 2,3$ та $x/L < 1,2 \dots 1,5$):

$$\bar{P} = 1 - (1,525 - 1,85 \cdot \bar{k}_0) \cdot (x/L)^2 + (0,487 - 1,325 \cdot \bar{k}_0) \cdot (x/L)^4, \quad (3.76)$$

де $\bar{k}_0$ – ущільнення повітря за прямим стрибком:

$$\bar{k}_0 = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} + \frac{2}{(\gamma + 1) \cdot M^2}. \quad (3.77)$$

Тиск у точці гальмування визначається за формулою:

$$P_T = P \cdot M^2 \cdot \frac{\gamma - 1}{2} \cdot \left[\frac{(\gamma - 1) \cdot M^2}{4 \cdot \gamma \cdot M^2 - 2 \cdot (\gamma - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma - 1}}. \quad (3.78)$$

Температура гальмування має вигляд:

$$T_T = T \cdot \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2 \right). \quad (3.79)$$

При розрахунках число $Pr_{\square}$ для повітря можна вважати постійним і рівним 0,71, оскільки воно мало залежить від температури. Питому

теплоємність повітря C_p для випадку течії ідеального газу також можна вважати постійною величиною, що дорівнює $C_p = 10^3$ Дж/кг·К.

За отриманими формулами (3.71) – (3.79) з використанням стандартного програмного забезпечення на ПК були проведені розрахунки розподілів теплового потоку з приграничного шару уздовж поверхні оболонки в залежності від різних умов експлуатації піротехнічних виробів (рис. 3.26 – 3.29).

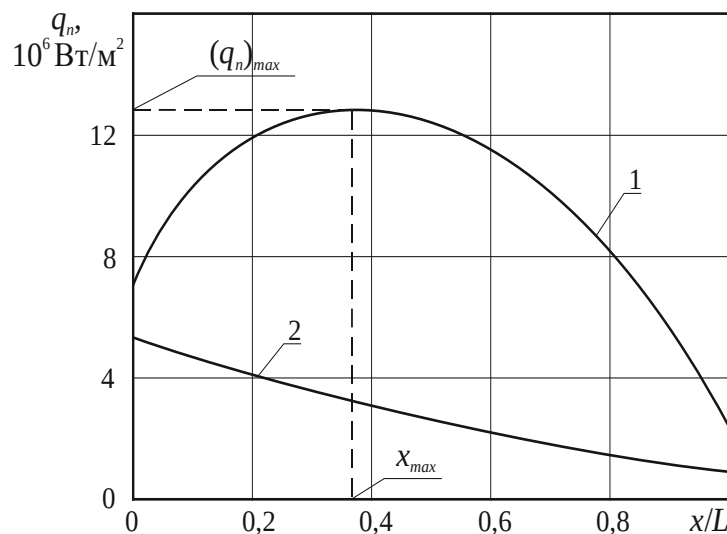


Рисунок 3.26 – Розподіл теплового потоку q_n вздовж поверхні оболонки при надзвуковому обдуві потоком повітря ($T_0 = 300$ К; $L = 0,1$ м; $M = 3,0$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання; x_{max} – місце розташування на поверхні оболонки максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{max}$.

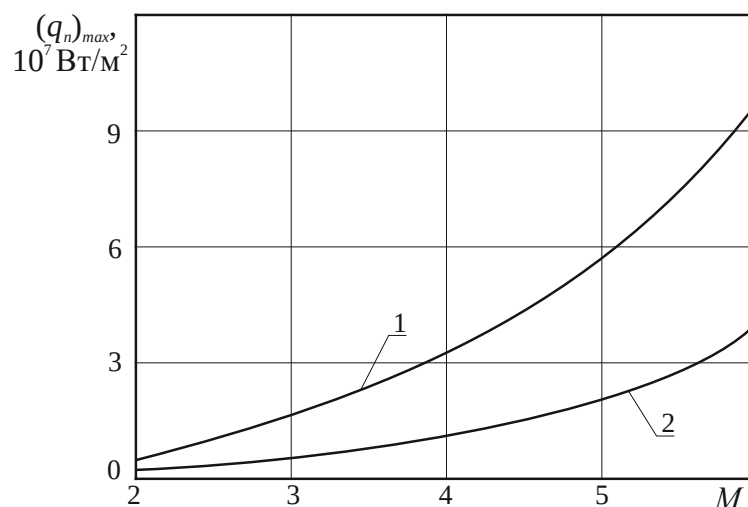


Рисунок 3.27 – Залежність максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{max}$ від швидкості надзвукового обдуву оболонки потоком повітря ($T_0 = 300$ К): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

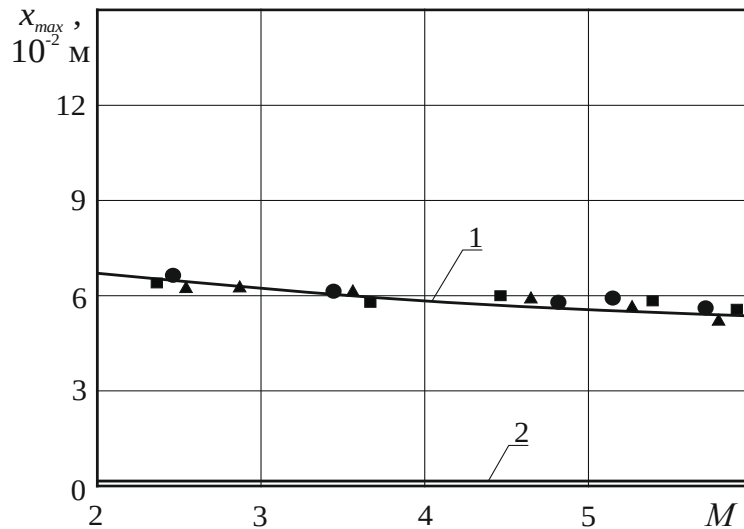


Рисунок 3.28 – Залежність місця розташування на поверхні оболонки $(q_n)_{max}$ від швидкості її надзвукового обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ К, $L = 0,1$ м): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання; ■, ▲, ● – результати лабораторних та стендових випробувань виробів з зарядами сумішей [1, 2].

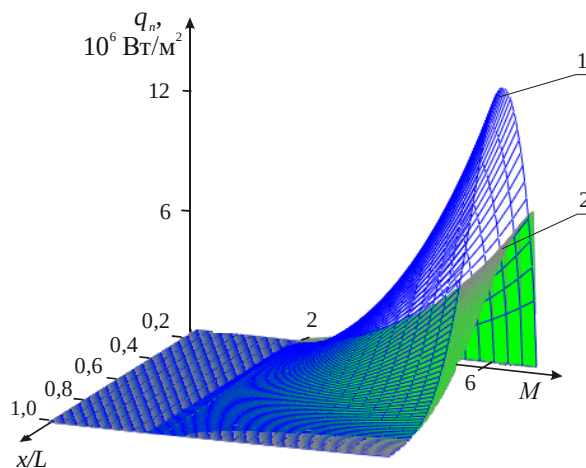


Рисунок 3.29 – Тривимірне зображення розподілу теплового потоку $q_n(x, M)$ на поверхні оболонки, обтічної надзвуковим потоком повітря ($T_0 = 300$ К; $L = 0,1$ м): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.26 – 3.29, випливає, що місця розташування максимальних значень теплового потоку $(q_n)_{max}$ на поверхні оболонки істотно залежать від режиму обтікання: для ламінарного режиму обтікання значення $(q_{n2})_{max}$ знаходяться поблизу передньої критичної точки ($x = 0$, $V = 0$) оболонки; для турбулентного режиму обтікання значення $(q_n)_{max}$ вже зміщуються від $x = 0$ до x_{max} . При цьому зі збільшенням швидкості обдуву потоком

повітря від $M = 2$ до $M = 6$ значення $(q_n)_{max}$ зростають від $0,5 \cdot 10^7$ Вт/м² до $9,3 \cdot 10^7$ Вт/м² (турбулентний режим обтікання) і від $0,3 \cdot 10^7$ Вт/м² до $4,5 \cdot 10^7$ Вт/м² (ламіна́рний режим обтікання). Щодо значень x_{max} , то для ламіна́рного режиму обтікання $x_{max} \approx 0$ незалежно від M . При турбулентному режимі обтікання (для досліджуваного діапазону зміни $M = 2 \dots 6$) x_{max} знаходиться у межах $(0,53 \dots 0,65) \cdot L$ (наприклад, для $L = 0,1$ м значення $x_{max} = 0,053 \dots 0,065$ м), тобто суттєво не змінюється, що повністю відповідає експериментальним даним (рис. 3.28). При цьому отримана якісна відмінність у залежностях $x_{max}(M)$ для турбулентного та ламіна́рного режимів обтікання пояснюється відмінностями у структурі наведених вище формул (3.71) та (3.72). Так з формули (3.71) випливає, що тепловий потік q_n при турбулентному режимі обтікання зростає із збільшенням відстані від передньої критичної точки (містить член порядку $x^{\frac{3}{5}}$). Однак у надзвуковому потоці параметри μ_δ та ρ_δ зменшуються уздовж оболонки, тобто зменшується й член порядку $\mu_\delta^{\frac{1}{5}} \cdot \rho_\delta^{\frac{4}{5}}$ у формулі (3.71), що призводить, у кінцевому випадку, до появи $(q_n)_{max}$ на відстані x_{max} від передньої критичної точки. У формулі (3.72) для ламіна́рного режиму обтікання, вже відсутній член порядку $x^{\frac{3}{5}}$, а член $\mu_\delta^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_\delta^{\frac{1}{2}}$ залишається. Тому для ламіна́рного режиму обтікання функція $q_n(x)$ убиває вздовж вісі x , тобто $(q_n)_{max}$ на поверхні оболонки повинен знаходитися при $x = 0$, що повністю підтверджується результатами розрахунків та експериментальними даними.

Визначення розподілів температури по товщині циліндричної оболонки. При розгляді задачі нагріву оболонки зовнішнім надзвуковим потоком повітря, враховується, що на її поверхню з приграничного шару надходить розглянутий вище тепловий потік q_n . Передбачається, що $\frac{\partial T}{\partial r} \neq 0$,

$\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$ (r, φ, z – циліндричні координати), а також розглядається область у напрямку x , де $q_n = (q_n)_{max}$, тобто оцінюється зміна температури у зонах максимальних зовнішніх термодій, що відповідає за передчасне займання зарядів сумішей та пожежонебезпечне руйнування виробів (рис. 3.30).

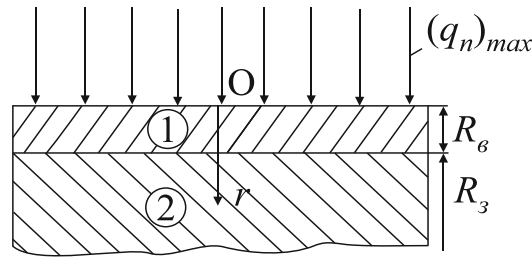


Рисунок 3.30 – Схема нагріву ділянки на поверхні циліндричної металевої оболонки заряду суміші, що піддається максимальним зовнішнім термоударним впливам: 1 – металева оболонка; 2 – заряд суміші; R_6, R_3 – товщини відповідно оболонки та заряду суміші, м; $(q_n)_{max}$ – максимальний тепловий потік, що поступає з прикордонного шару на поверхню оболонки, Вт/м².

Таким чином, у зоні максимальних термонавантажень поверхні оболонки досліджується процес нагріву двошарового середовища, яке складається з двох шарів різнорідних матеріалів: один шар виготовлений із матеріалу оболонки, а другий — із матеріалу заряду суміші. Між шарами забезпечується ідеальний тепловий контакт, а радіаційні та конвективні тепловтрати, у першому наближенні, не враховуються. До моделі додаються умови, що відповідають технологічним параметрам, прийнятим у піротехнічному виробництві: значення радіусів визначаються як $R_3 - R_6 = 8 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-3}$ м та $R_6 = 2 \dots 4 \cdot 10^{-2}$ м):

$$\delta_1 = 2(a_1^2 \cdot \tau)^{1/2} R_6 \text{ та } \delta_2 = 2(a_2^2 \cdot \tau)^{1/2} \ll R_3, \quad (3.80)$$

де $\delta_i, a_i^2 = \frac{\lambda_i(T)}{C_{Vi}(T)}$, $C_{Vi}(T), \lambda_i(T)$ ($i = 1, 2$) – глибина проникнення теплової хвилі (м); коефіцієнт температуропровідності (м²/с); об'ємна теплоємність (Дж/м³·К); коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) відповідно оболонки та заряду суміші; τ – час теплового впливу (с), тобто заряд

суміші розглядається як напівобмежене середовище, на нижньому боці якого не враховуються умови теплообміну.

Рівняння математичної моделі нагрівання оболонки для розглядуваного випадку мають вигляд:

$$C_{V1}(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_\epsilon, \quad t > 0, \quad (3.81)$$

$$C_{V2}(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \right), \quad R_\epsilon < r < +\infty, \quad t > 0, \quad (3.82)$$

$$T_1|_{t=0} = T_2|_{t=0} = T_0, \quad (3.83)$$

$$-\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = (q_n)_{max}, \quad (3.84)$$

$$T_1|_{r=R_\epsilon} = T_2|_{r=R_\epsilon}, \quad (3.85)$$

$$\lambda_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=R_\epsilon} = \lambda_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R_\epsilon}, \quad (3.86)$$

$$T_2 \rightarrow T_0, \quad \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} \right) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow +\infty. \quad (3.87)$$

З врахуванням залежностей:

$$C_{Vi} = C_{i0i} \cdot T_i^v, \quad \lambda_i = \lambda_{0i} \cdot T_i^v \quad (i = 1, 2), \quad (3.88)$$

де C_{i0i} , λ_{0i} , v – емпіричні константи,

та заміни змінних

$$\theta_i(r, t) = T_i^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}. \quad (3.89)$$

отримуємо наступну систему рівнянь:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = a_1^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial r^2}, \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = a_2^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2}, \quad (3.91)$$

$$\theta_1|_{t=0} = \theta_2|_{t=0}, \quad (3.92)$$

$$-\frac{\partial \theta_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = \bar{q}_n, \quad (3.93)$$

$$\theta_1 \Big|_{r=R_g} = \theta_2 \Big|_{r=R_g}, \quad (3.94)$$

$$\lambda_{01} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial r} \Big|_{r=R_g} = \lambda_{02} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial r} \Big|_{r=R_g}, \quad (3.95)$$

$$\theta_2 \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial \theta_2}{\partial r} \right) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow +\infty, \quad (3.96)$$

де
$$a_i^2 = \frac{\lambda_{0i}}{C_{V0i}}, \quad \bar{q}_n = \frac{\nu+1}{\lambda_{01}} \cdot (q_n)_{max}, \quad (3.97)$$

Розв'язок задачі шукаємо у класі функцій, для яких може бути застосоване перетворення Лапласа по змінній t . Вважаємо

$$\bar{\theta}_i(r, p) = \int_0^\infty e^{-pt} \cdot \theta_i(r, t) dt \quad (3.98)$$

та переходимо у (3.94) – (3.96) у просторі зображень:

$$\frac{d^2 \bar{\theta}_1}{dr^2} - \frac{p}{a_1^2} \cdot \bar{\theta}_1 = 0, \quad 0 < r < R_g, \quad (3.99)$$

$$\frac{d^2 \bar{\theta}_2}{dr^2} - \frac{p}{a_2^2} \cdot \bar{\theta}_2 = 0, \quad R_g < r < +\infty, \quad (3.100)$$

$$\bar{\theta}_1(R_g, p) = \bar{\theta}_2(R_g, p), \quad (3.101)$$

$$-\frac{d \bar{\theta}_1}{dr} \Big|_{r=0} = \frac{\bar{q}_n}{p}, \quad (3.102)$$

$$\lambda_{01} \cdot \frac{d \bar{\theta}_1}{dr} \Big|_{r=R_g} = \lambda_{02} \cdot \frac{d \bar{\theta}_2}{dr} \Big|_{r=R_g}, \quad (3.103)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) \rightarrow 0, \quad \text{при} \quad r \rightarrow +\infty. \quad (3.104)$$

Загальні розв'язки рівнянь (3.99), (3.100) мають вигляд:

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \bar{A}_1 \cdot sh \left(r \cdot \frac{\sqrt{p}}{a_1} \right) + \bar{B}_1 \cdot ch \left(r \cdot \frac{\sqrt{p}}{a_2} \right), \quad (3.105)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \bar{A}_2 \cdot e^{\frac{r \cdot \sqrt{p}}{a_1}} + \bar{B}_2 \cdot e^{-\frac{r \cdot \sqrt{p}}{a_2}}, \quad (3.106)$$

Стала інтегрування $\bar{A}_2 = 0$, оскільки згідно граничній умові (3.104), функція $\bar{\theta}_2(r, p) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow +\infty$. Сталі інтегрування $\bar{A}_1$, $\bar{B}_1$, $\bar{B}_2$ знаходимо з граничних умов (3.101) – (3.103). Це дає операційний розв’язок задачі у наступному вигляді:

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \frac{\bar{q}_n \cdot \left[ch\left(\frac{R_\epsilon - r}{a_1} \cdot \sqrt{p}\right) + d_0 \cdot sh\left(\frac{R_\epsilon - r}{a_1} \cdot \sqrt{p}\right) \right]}{p \cdot \sqrt{p} \cdot \left[\frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) \right]}, \quad (3.107)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \frac{\bar{q}_n \cdot e^{-\frac{(r - R_\epsilon)}{a_2} \cdot \sqrt{p}}}{p \cdot \sqrt{p} \cdot \left[\frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) \right]}, \quad (3.108)$$

де

$$d_0 = \frac{a_1 \cdot \lambda_{02}}{a_2 \cdot \lambda_{01}}. \quad (3.109)$$

Використовуючи відомі вирази для гіперболічних функцій (shu , chu) [30], знаменник у виразах (3.107) та (3.108) приведемо до вигляду:

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda_{01}}{a_1} \cdot sh\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_{10}}\right) + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \cdot ch\left(\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}\right) = \\ & = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\lambda_{01}}{a_1} + \frac{\lambda_{02}}{a_2} \right) \cdot \left(1 - b \cdot e^{-\frac{2R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}} \right) \cdot e^{\frac{R_\epsilon \cdot \sqrt{p}}{a_1}}, \end{aligned} \quad (3.110)$$

де

$$b = \frac{a_1 \cdot \lambda_{02} - a_2 \cdot \lambda_{01}}{a_1 \cdot \lambda_{02} - a_2 \cdot \lambda_{01}}. \quad (3.111)$$

З врахуванням наступних розкладень у ряд

$$\frac{1}{1-b \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot \sqrt{p}}{a_1}}} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot n \cdot \sqrt{p}}{a_1}} & \text{при } b > 0 \\ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot |b|^n \cdot e^{-\frac{2R_\theta \cdot n \cdot \sqrt{p}}{a_1}} & \text{при } b < 0, \end{cases} \quad (3.112)$$

а також рівності

$$\frac{a_2 \cdot \lambda_{01} - a_1 \cdot \lambda_{02}}{2a_1 \cdot a_2} = \frac{\lambda_{01} \cdot (1 + d_0)}{2a_1}, \quad (3.113)$$

отримуємо

$$\bar{\theta}_1(r, p) = \bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{-\frac{r+2R_\theta n}{a_1} \sqrt{p}} - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{-\frac{2R_\theta n-r}{a_1} \sqrt{p}} \right], \quad (3.114)$$

$$\bar{\theta}_2(r, p) = \frac{2\bar{q}_n \cdot a_1}{1 + d_0} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \frac{1}{p \cdot \sqrt{p}} \cdot e^{\left(\frac{r}{a_2} - \frac{2R_\theta n}{a_1}\right) \cdot \sqrt{p}}, \quad (3.115)$$

За таблицями операційного обчислення знаходимо шукані оригінали

$$\bar{\theta}_1(r, t) = 2\bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \sqrt{t} \cdot$$

$$\left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_\theta n + z}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2R_\theta n - z}{2a_1 \cdot \sqrt{t}}\right) \right], \quad (3.116)$$

$$\bar{\theta}_2(r, t) = \frac{4\bar{q}_n \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{1 + d_0} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot i \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{R_\theta n}{a_1 \cdot \sqrt{t}} + \frac{r}{2a_2 \cdot \sqrt{t}}\right), \quad (3.117)$$

де
$$i \operatorname{erfc} u = \int_u^{\infty} \operatorname{erfc} \xi d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} - u \cdot \operatorname{erfc} u \quad (3.118)$$

та
$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u, \quad (3.119)$$

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} d\xi \quad (3.120)$$

спеціальні функції.

З врахуванням (3.89) та (3.97) отримуємо розв'язок вихідної задачі:

$$T_1(r,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{4(\nu+1) \cdot (q_n)_{\max} \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{\lambda_{01}} \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} b^n \operatorname{ierfc} \left(\frac{2R_\theta n + r}{2a_1 \cdot \sqrt{t}} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \operatorname{ierfc} \left(\frac{2R_\theta n - r}{2a_1 \cdot \sqrt{t}} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}, \quad (3.121)$$

$$T_2(r,t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{4(\nu+1) \cdot (q_n)_{\max} \cdot a_1 \cdot \sqrt{t}}{\lambda_{01} \cdot (1+d_0)} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cdot \operatorname{ierfc} \left(\frac{R_\theta n}{a_1 \cdot \sqrt{t}} + \frac{r}{2a_2 \cdot \sqrt{t}} \right) \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}. \quad (3.122)$$

Для проведення розрахунків по формулам (3.121), (3.122) з урахуванням (21) було використано стандартне програмне забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам. Результати розрахунків для різних швидкостей обдуву потоком повітря, режимів обтікання та матеріалів оболонки представлено на рис. 3.31 – 3.34.

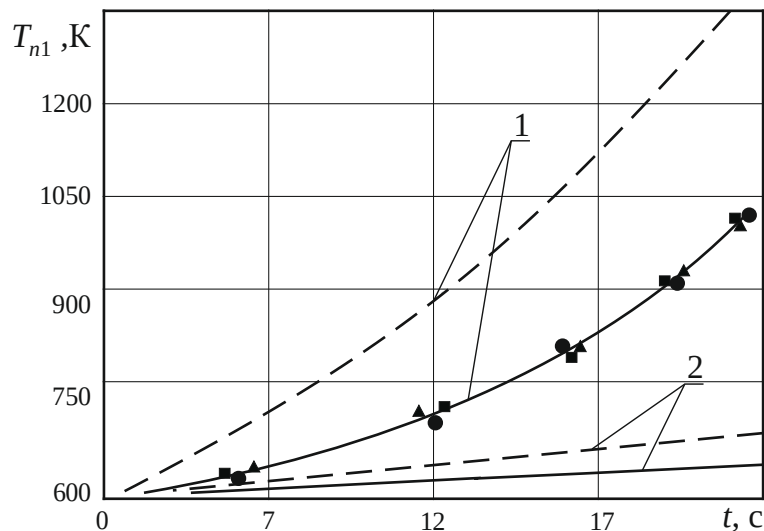


Рисунок 3.31 – Залежність температури зовнішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від часу теплової дії зовнішнього надзвукового потоку повітря ($T_{n1} = T_1|_{r=0}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $R_z - R_\theta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; оболонка металева (сталь 12Х18Н10Т [])): 1 – $M = 3$; 2 – $M = 1,5$; ————— – ламінарний режим обтікання; - - - - - турбулентний режим обтікання; ■, ●, ▲ – експериментальні дані (ламінарний режим обтікання, передня критична точка ($x = 0$)).

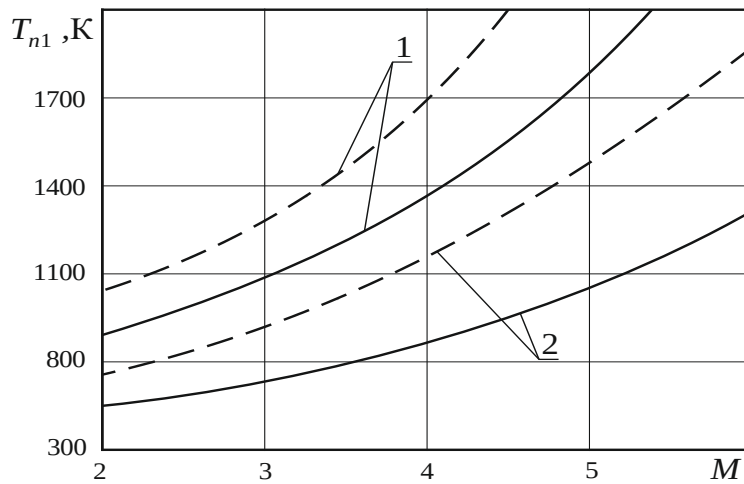


Рисунок 3.32 – Залежність температури зовнішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового потоку повітря ($T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $t = 7 \text{ с}$): 1 – оболонка мідна; 2 – оболонка сталева (сталь 12X18H10T); ———— – ламінарний режим обтікання; - - - - - – турбулентний режим обтікання.

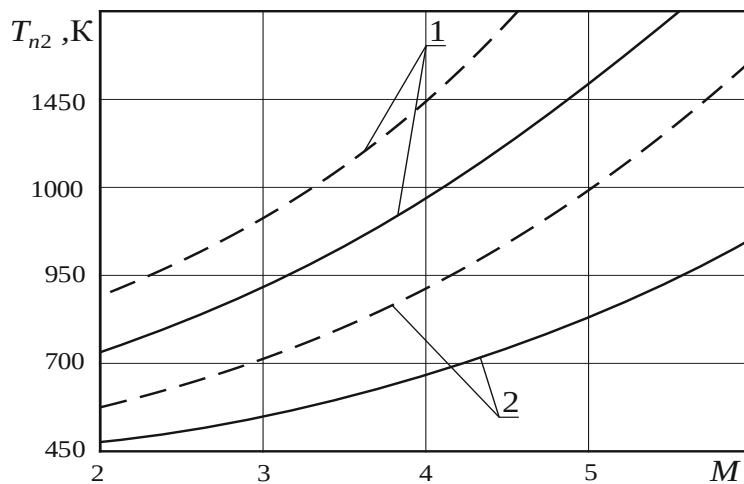


Рисунок 3.33 – Залежність температури внутрішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового потоку повітря ($T_{n2} = T_2|_{r=R_6}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $R_3 - R_6 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $t = 7 \text{ с}$): 1 – оболонка мідна; 2 – оболонка сталева (сталь 12X18H10T); ———— – ламінарний режим обтікання; - - - - - – турбулентний режим обтікання.

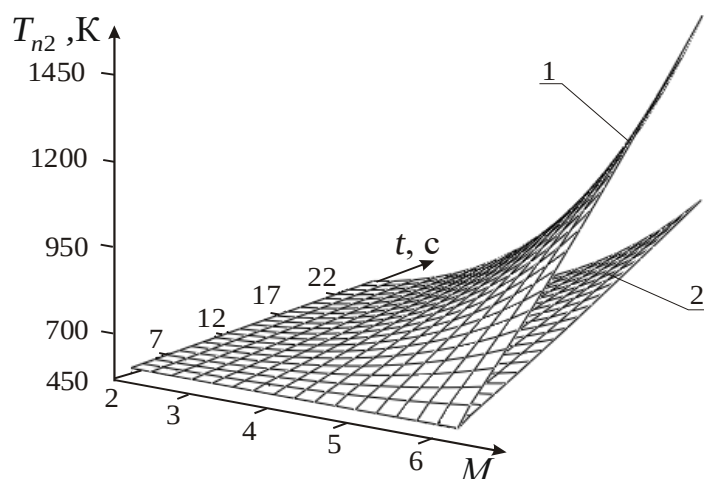


Рисунок 3.34 – Тривимірне зображення залежностей температури внутрішньої поверхні оболонки заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ від швидкості надзвукового обдуву потоком повітря та часу його дії ($T_0 = 300 \text{ K}$; $R_z - R_s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; оболонка металева (сталь 12Х18Н10Т)): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.31 – 3.34, випливає, що температура у зонах максимальних термічних впливів істотно залежить від швидкості обдуву потоком повітря та режиму обтікання: наприклад, для часів зовнішньої термічної дії $t = 9 \dots 22 \text{ с}$ при збільшенні швидкості обдуву від $M = 1,5$ до $M = 3,0$ значення температури на поверхні оболонки зростають у $2,7 \dots 3,5$ разу для ламінарного режиму обтікання та у $4,1 \dots 5,3$ разу – для турбулентного режиму обтікання; при цьому для внутрішнього боку оболонки вказані зростання температури знижуються відповідно для ламінарного режиму обтікання до $1,7 \dots 2,3$ разу, а для турбулентного режиму обтікання – до $2,5 \dots 3,1$ разу. Крім цього збільшення часу зовнішньої термічної дії призводить у всіх випадків тільки до зростання температури у будь-якій точці по товщині оболонки. Заміна матеріалу оболонки на більш теплопровідний (наприклад, заміна сталеві оболонки на мідну (табл. 3.4)) призводить до зростання її температури у $1,4 \dots 2,5$ разу для усіх досліджуваних швидкостей обдуву потоком повітря та режимів обтікання.

Таблиця 3.4 – Теплофізичні характеристики матеріалу оболонок ($T_0 = 293 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$)

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

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

Таким чином, температура у зонах максимальних зовнішніх термічних дій надзвукового потоку повітря на поверхні оболонки (аналогічно й для її внутрішнього боку) у випадку турбулентного режиму обтікання значно переважає її значення для випадку ламінарного режиму обтікання (наприклад, для $M = 2,5 \dots 6,0$ – у $1,7 \dots 2,97$ разу) незалежно від теплопровідності матеріалу оболонки.

Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термоударних впливів на циліндричні металеві оболонки зарядів сумішей, перевищення яких призводить до їх передчасного займання з подальшим вибухонебезпечним розвитком горіння та пожежонебезпечним руйнуванням виробів. В якості пожежонебезпечних термодій на поверхню циліндричних металевих оболонок з зарядами сумішей при їх застосуванні (умови пострілу та польоту) приймаються дії, що мають критичні значення швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря (M_j^* , $j = 1, 2, \dots$) та часів його теплового впливу (τ_j^* , $j = 1, 2, \dots$), значення критерію Рейнольдса (Re^* , при $Re > Re^*$ – режим обтікання турбулентний, а при $Re < Re^*$ – ламінарний), при яких температури внутрішніх поверхонь оболонок, що контактують з зарядами сумішей, задовольняють наступним умовам:

$$T_{n2} > T_3^{(i)}, i=1, 2, \dots, \quad (3.123)$$

де T_{n2} – температура внутрішньої поверхні оболонки; $T_3^{(i)}$ – температура, при якій починається саморозігрів заряду i -ої суміші в результаті процесу екзотермічного окиснення металевого пального в газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок органічних та неорганічних речовин (так звана температура займання частинок металів в активних газоподібних продуктах розкладання сумішей, яка залежить, як від технологічних параметрів сумішей (співвідношення компонентів та їх дисперсності), так й від зовнішніх чинників (температури, тиску)). Виконання умов (3.123) призводить до швидкого займання заряду суміші (в межах $10^{-3} \dots 10^{-2}$ с) з подальшим прискоренням процесу його горіння в замкненому об'єму, в якому відбувається різке підвищення температури нагріву та тиску навколишнього середовища, що призводить до передчасного спрацьовування виробів та пожежонебезпечного руйнування окремих частин їх корпусів та викиду в навколишнє середовище високотемпературних (до $3000 \dots 4000$ K) продуктів згоряння сумішей, а також нагрітих залишків корпусів та частин зарядів, що не згоріли, які здатні займатися та руйнувати навколишні об'єкти.

Визначення діапазонів зміни критичних значень M_j^* , та τ_j^* для циліндричної оболонки ($Re > Re^* = 10^5$ – турбулентний режим обтікання). Експериментально було встановлено наступні діапазони зміни температури займання T_3 частинок Mg та Al у активних газоподібних продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та розглядуваних добавок (основний продукт – O_2 (до $50 \dots 60$ %), інші – N_2 (до $20 \dots 30$ %), CO та CO_2 (не більше $5 \dots 7$ %) та ін.), які характерні для подальшого розвитку стійкого, не вибухонебезпечного розвитку їх горіння:

для сумішей на основі $Mg + NaNO_3$:

$$T_3 = 1250 \dots 1530 \text{ K (56 мкм } d_m = 305 \text{ мкм);}$$

для сумішей на основі $Al + NaNO_3$:

$$T_3 = 1370 \dots 1670 \text{ K (54 мкм } d_m = 310 \text{ мкм).} \quad (3.124)$$

Порівнюючи отримані вище діапазони температури T_{n2} з діапазонами зміни температур $T_3^{(i)}$ можна встановити конкретні значення параметрів M_j^* ($j = 1, 2, \dots$) та τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$), починаючи з яких температура T_{n2} починає перевищувати $T_3^{(i)}$ (рис. 3.35, 3.36), звідки випливає, що пожежонебезпечні термодії на поверхню заряду сумішей є основною причиною прискорення процесу його горіння, передчасного спрацьовування виробу та його вибухонебезпечного руйнування (табл. 3.5).

Математичне моделювання ударних термовпливів надзвукового потоку повітря на півсферичну металеву оболонку. Одним з критеріїв, що оцінює аеродинамічне нагрівання й прогнозує зони найбільш сильного термовпливу на поверхні півсферичної оболонки, можна розглядати розподіл температури на її поверхні при нульових кутах атаки й ковзання, тобто при поздовжньому обтіканні потоком повітря із заданими швидкостями й висотами польоту, режимами обтікання й ін.

Таблиця 3.5 – Діапазони зміни критичних значень швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря M_j^* ($j = 1, 2, \dots$) та часів дії τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на циліндричну оболонку з різних матеріалів

Параметр Суміш	M_j^*	τ_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка мідна)	5,9	$\tau_1^* > 6,9$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_2^* > 8,2$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	2,5	$\tau_3^* > 13,7$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_4^* > 15,9$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка сталева)	5,9	$\tau_5^* > 11,5$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_6^* > 14,2$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	2,5	$\tau_7^* > 19,1$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_8^* > 23,2$ при $T_{n2} > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка мідна)	5,9	$\tau_9^* > 5,7$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{10}^* > 6,9$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	2,5	$\tau_{11}^* > 14,8$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К

		$\tau_{12}^* > 16,7$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка сталевіа)	5,9	$\tau_{13}^* > 11,9$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{14}^* > 13,4$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	2,5	$\tau_{15}^* > 21,6$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{16}^* > 23,2$ при $T_{n2} > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К

Крім цього, при нульових кутах атаки й ковзання, які можна реалізувати на практиці відповідними програмами польоту виробів, їх нагрівання піддається розрахунку як для ламінарного, так й для турбулентного режимів обтікання виробу газовими потоками. Для використовуваних на практиці зарядів сумішей при надзвуковому обдуві зі швидкостями u_∞ ($u_\infty > 7 \cdot 10^2 \dots 10^3$ м/с) реалізується по всій її довжині, в основному, турбулентний режим обтікання, тому що значення критерію Рейнольдса в цьому випадку $Re > 10^5$ (критерій Рейнольдса $Re = \frac{2 \cdot u_\infty \cdot R_w}{\nu_\infty}$, де R_w – зовнішній радіус оболонки; ν_∞ – коефіцієнт кінематичної в'язкості потоку повітря). Ламінарний режим реалізується тільки у окремих випадках (при невеликих радіусах оболонки й помірних швидкостях обдуву), коли $Re < 10^5$.

Нині відсутня закінчена теорія турбулентного теплообміну, тому замість розв'язання класичної контактної задачі аеродинамічного нагрівання розглядуваної оболонки використовується напівемпіричний підхід, похибка якого, як показують існуючі застосування цього підходу, лежить у межах 10... 15 %.

Згідно цього підходу, на першому етапі розв'язується зовнішня газодинамічна задача обтікання на базі експериментальних даних продувки тіл різної геометричної форми (плоскі й вісесиметричні тіла) в аеродинамічних трубах та знаходиться тепловий потік q_w з приграничного

шару, що залежить від швидкості польоту виробу, режиму обтікання (ламінальний, турбулентний) і змінюється уздовж обтічної поверхні.

На другому етапі розв'язується внутрішня задача нагріву оболонки товщиною H при заданому зовнішньому тепловому потоці q_w (рис. 3.37).

Визначення теплового потоку з приграничного шару на поверхню оболонки. Газодинамічну задачу будемо розглядати як квазістаціонарну, що справедливо для більшості практичних випадків, за винятком імпульсних режимів. Це обумовлено тим, що об'ємна теплоємність газового потоку (C_{V2}) мала порівняно з об'ємною теплоємністю матеріалу оболонки (C_{V0}), тобто $C_{V2} / C_{V0} \ll 1$. Припускаючи також, що газовий потік є нестисливим (справедливо для $u_\infty < 2 \dots 3 \cdot 10^3$ м/с), для теплового потоку $q_w = \text{const}$ з приграничного шару (нульові кути атаки й ковзання) маємо такий вираз :

$$q_w = \frac{f(Pr)}{\left(\frac{\rho_\delta \cdot u_\delta^\alpha}{\mu_\delta}\right)^{1/5}} \cdot \rho_\delta \cdot u_\delta \cdot C_P \cdot (T_r - T_w), \quad (3.125)$$

де $f(Pr)$ – задана функція числа Прандтля Pr , що залежить від геометричної форми тіла й режиму обтікання ($Pr = C_P \cdot \mu / T_\delta$; ρ , V , μ , C_P , T_δ – відповідно густина, швидкість уздовж координати x , коефіцієнт динамічної в'язкості, теплоємність і коефіцієнт теплопровідності газового потоку; T_w – температура поверхні оболонки; індекс “ δ ” – умови на зовнішній межі прикордонного шару; T_r – температура відновлення у приграничному шарі, яка являє собою температуру повітря в безпосередній близькості до поверхні оболонки і визначається за такою емпіричною формулою:

$$T_r = T_\delta (1 + 0,2 \cdot \bar{r} \cdot M^2), \quad (3.126)$$

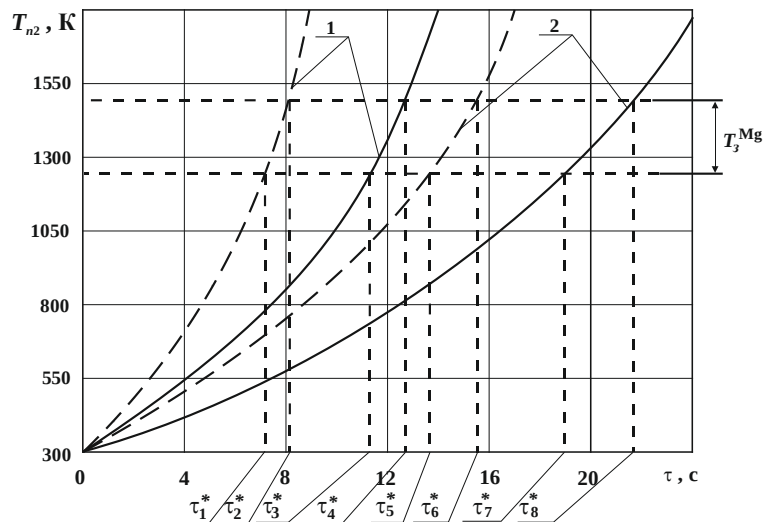


Рисунок 3.35 – Значення M_j^* та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ з циліндричною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $M_1^* = 5,9$; 2 – $M_2^* = 2,5$; ——— – оболонка сталева (стал 12X18H10T [1]); - - - - - оболонка мідна.

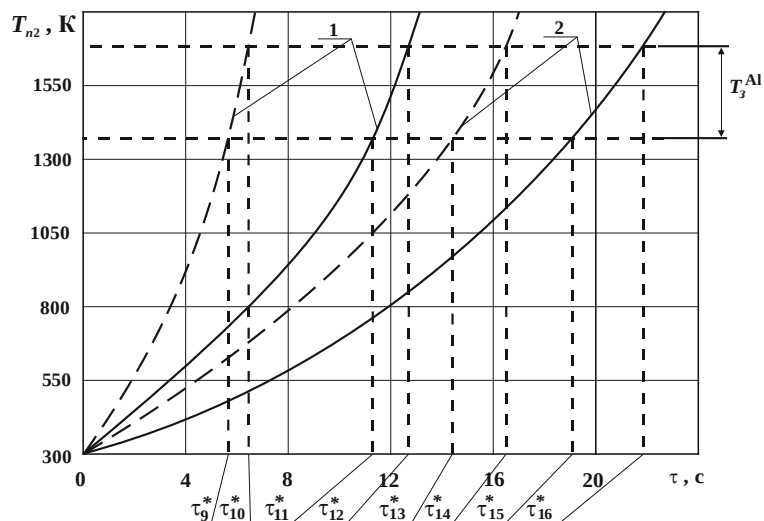


Рисунок 3.36 – Значення M_j^* та τ_j^* для заряду суміші на основі $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ з циліндричною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $M_1^* = 5,9$; 2 – $M_2^* = 2,5$; ——— – оболонка сталева (стал 12X18H10T [1]); - - - - - оболонка мідна.

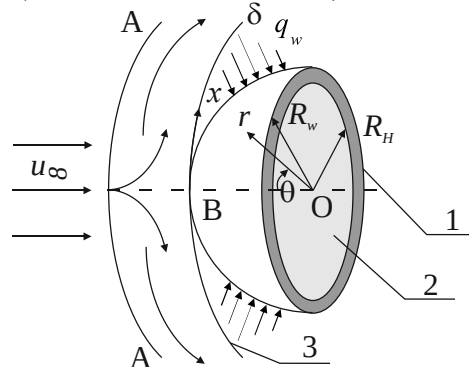


Рисунок 3.37 – Схема нагріву півсферичної металевої оболонки: 1 – оболонка; 2 – заряд суміші; AA – фронт ударної хвилі; B – передня критична точка (швидкість

поток дорівнює нулю); 3 – зовнішня межа прикордонного шару товщиною δ ; r, θ – сферичні координати; R_w, R_H – радіуси зовнішньої та внутрішньої поверхонь оболонки відповідно; $H = R_w - R_H$ – товщина оболонки; індекс “ ∞ ” – значення параметрів у набігаючому повітряному потоці.

де $\bar{r}$ – коефіцієнт відновлення, що характеризує частку кінетичної енергії зовнішнього потоку повітря, яка переходить у тепломісткість при повному гальмуванні потоку (для ламінарного режиму обтікання звичайно приймають $\bar{r} = 0,85$, а для турбулентного режиму – $\bar{r} = 0,88...0,90$); M – число Маха ($M = \frac{u_\infty}{u_*}$, де u_* – швидкість розповсюдження звуку в повітрі). Далі передбачається, що для зон, близьких до критичної точки залишається справедливою рівність $u_\infty = \bar{\beta} x$, де $\bar{\beta}$ – функція тільки числа V незбуреного потоку перед ударною хвилею (для ламінарного режиму зазначене співвідношення отримане шляхом вимірювання тиску й розрахунку швидкостей). Підстановка рівності $u_\infty = \bar{\beta} x$ у (3.126) дає

$$q_n = f(Pr) \cdot \bar{\beta}^{4/5} \cdot \mu_\delta \cdot x^{3/5} \cdot C_P \cdot (T_r - T_n). \quad (3.127)$$

Підставляючи у (3.127) відомі газодинамічні співвідношення, одержуємо такий вираз для теплового потоку у випадку турбулентного режиму обтікання:

$$q_w = \frac{0,00042}{Pr^{2/3}} \cdot \left(\frac{\bar{\beta} \cdot R_w}{u_\infty} \right)^{4/5} \cdot \left(\frac{v_\infty}{u_\infty \cdot R_w} \right)^{1/5} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty} \right)^{4/5} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty} \right)^{1/5} \cdot \rho_\infty \cdot u_\infty \cdot C_P \cdot (T_r - T_w) \cdot (\sin \theta)^{3/5}. \quad (3.128)$$

Аналогічно для ламінарного режиму обтікання оболонки (для нульових кутів атаки та ковзання) тепловий потік можна представити у вигляді

$$q_w = \frac{0,0083}{Pr^{2/3}} \cdot \left(\frac{\bar{\beta} \cdot R_w}{u_\infty} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{v_\infty}{u_\infty \cdot R_w} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\rho_\delta}{\rho_\infty} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\mu_\delta}{\mu_\infty} \right)^{1/2} \cdot \rho_\infty \cdot u_\infty \cdot C_P \cdot (T_r - T_w). \quad (3.129)$$

У формулах (3.128) та (3.129) вираз для $\bar{\beta}$ має вигляд:

$$\bar{\beta} = \frac{u_\infty}{2 \cdot R_w} \cdot \left(\frac{8 \cdot (\gamma_\infty - 1) \cdot M^2 + 2}{(\gamma_\infty + 1) \cdot M^2} \cdot \left[1 + \frac{\gamma_\infty - 1}{2} \cdot \frac{(\gamma_\infty - 1) \cdot M^2 + 2}{2 \cdot \gamma_\infty \cdot M^2 - (\gamma_\infty - 1)} \right]^{-\frac{1}{\gamma_\infty - 1}} \right)^{1/2}. \quad (3.130)$$

Співвідношення $\frac{\rho_{\delta}}{\rho_{\infty}}$ й $\frac{\mu_{\delta}}{\mu_{\infty}}$ визначаються розрахунком тиску за методом Ньютона й адіабатичного розширення від критичної точки уздовж поверхні оболонки (у напрямку x):

$$\frac{\rho_{\delta}}{\rho_{\infty}} = 6,35 \cdot \left(1 - \frac{1}{7 \cdot M^2}\right)^{-2,5} \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2}\right)^{-1} \cdot \bar{P}^{-5/2}, \quad (3.131)$$

$$\frac{\mu_{\delta}}{\mu_{\infty}} = 0,447 \cdot M \cdot \left(1 + \frac{5}{M^2}\right)^{-1/2} \cdot \frac{1+S/T_{\infty}}{1+S/T_T} \cdot \bar{P}^{-3/14}, \quad (3.132)$$

де S – стала Сатерленда ($S = 110,4$ K); $\bar{P}$ – відношення тиску на зовнішній межі приграничного шару P_{δ} до тиску гальмування P_T ; T_T – температура гальмування. У роботі на базі порівняння експериментальних даних отримана досить точна (відносна похибка 3...5 %) формула для визначення розподілу тиску в напрямку x :

$$\bar{P} = 1 - (1,525 - 1,85 \cdot \bar{k}_0) \cdot (\sin \theta)^2 + (0,487 - 1,325 \cdot \bar{k}_0) \cdot (\sin \theta)^4, \quad (3.133)$$

де $\bar{k}_0$ – ущільнення повітря за прямим стрибком:

$$\bar{k}_0 = \frac{\gamma_{\infty} - 1}{\gamma_{\infty} + 1} + \frac{2}{(\gamma_{\infty} + 1) \cdot M^2}. \quad (3.134)$$

Тиск у точці гальмування визначається за формулою:

$$P_T = P_{\infty} \cdot M^2 \cdot \frac{\gamma_{\infty} - 1}{2} \cdot \left[\frac{(\gamma_{\infty} - 1) \cdot M^2}{4 \cdot \gamma_{\infty} \cdot M^2 - 2 \cdot (\gamma_{\infty} - 1)} \right]^{\frac{1}{\gamma_{\infty} - 1}}. \quad (3.135)$$

Температура гальмування має вигляд []:

$$T_T = T_{\infty} \cdot \left(1 + \frac{\gamma_{\infty} - 1}{2} \cdot M^2\right). \quad (3.136)$$

При розрахунках число Pr_x для повітря можна вважати постійним і рівним 0,71, оскільки воно мало залежить від температури. Питому теплоємність повітря C_p для випадку течії ідеального газу також можна вважати постійною величиною, що дорівнює $C_p = 10^3$ Дж/кг·К.

За отриманими формулами (3.128), (3.129) з використанням стандартних пакетів прикладних програм були проведені розрахунки розподілів теплового потоку з приграничного шару q_w уздовж поверхні

оболонки в залежності від різних умов експлуатації піротехнічних виробів (рис. 3.38 – 3.40).

З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.38 – 3.40, випливає, що місця розташування максимальних значень теплового потоку $(q_w)_{max}$ на поверхні оболонки істотно залежать від режиму обтікання: для ламінарного режиму обтікання значення $(q_w)_{max}$ знаходяться поблизу передньої критичної точки ($q_w = 0^0$) оболонки; для турбулентного режиму обтікання значення $(q_w)_{max}$ вже зміщуються від 0^0 до q_w_{max} . При цьому зі збільшенням швидкості обдуву потоком повітря від $u_\infty = 7 \cdot 10^2$ м/с до $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с значення $(q_w)_{max}$ зростають від $2,5 \cdot 10^6$ Вт/м² до $14,3 \cdot 10^6$ Вт/м² (турбулентний режим обтікання) і від $1,7 \cdot 10^6$ Вт/м² до $8,2 \cdot 10^6$ Вт/м² (ламінарний режим обтікання). Щодо значень q_w_{max} , то для ламінарного режиму обтікання $q_w_{max} = 0$ незалежно від u_∞ . При турбулентному режимі обтікання для досліджуваного діапазону зміни $u_\infty = 7 \cdot 10^2 \dots 2 \cdot 10^3$ м/с значення q_w_{max} знаходиться у межах $18 \dots 22^0$, тобто q_w_{max} практично не змінюється, що повністю відповідає експериментальним даним.

Визначення розподілів температури вздовж поверхні та по товщині півсферичної оболонки. При обтіканні півсферичної оболонки надзвуковим потоком повітря на її поверхню з приграничного шару поступає тепловий потік q_w . При цьому, температура внутрішньої поверхні оболонки, яка межує з зарядом суміші, оцінюється по максимуму, тобто оцінюється зміна температури у зонах максимальних зовнішніх термодій, що відповідає за передчасне займання зарядів сумішей та пожежовибухонебезпечне руйнування виробів .

Приймається, що радіаційні тепловтрати з поверхні оболонки дуже малі (внаслідок малих значень температури поверхні). Таким чином, рівняння процесу нагріву півсферичної оболонки являє собою

нестационарне нелінійне рівняння теплопровідності з граничними умовами 2-го роду:

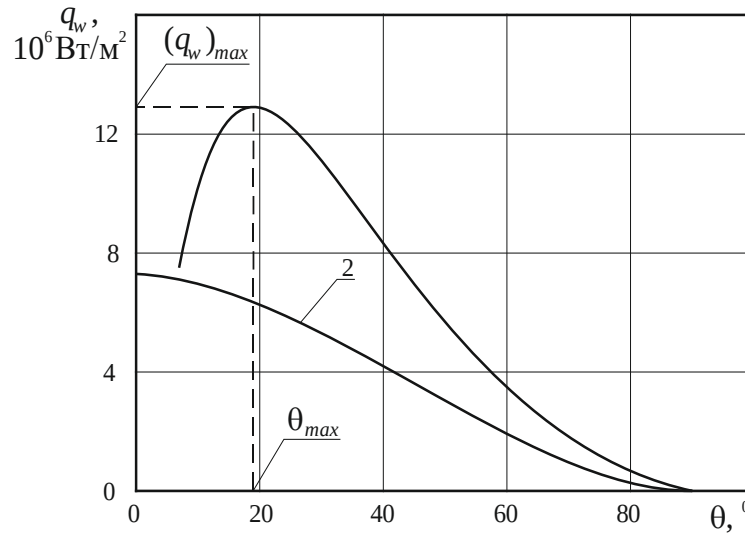


Рисунок 3.38 – Розподіл теплового потоку q_w уздовж поверхні оболонки при її надзвуковому обдуві потоком повітря ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $u_\infty = 2 \cdot 10^3 \text{ м/с}$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

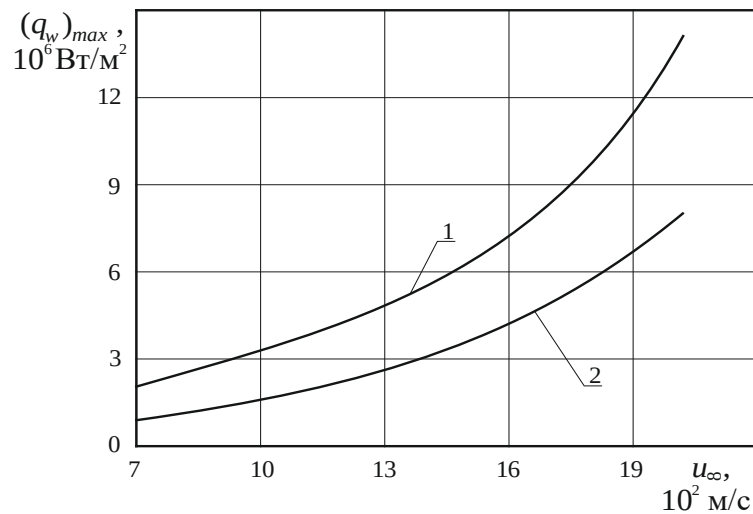


Рисунок 3.39 – Залежність максимальних значень теплового потоку $(q_w)_{max}$ від швидкості надзвукового обдуву потоком повітря обтічника ($T_0 = 300 \text{ К}$; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

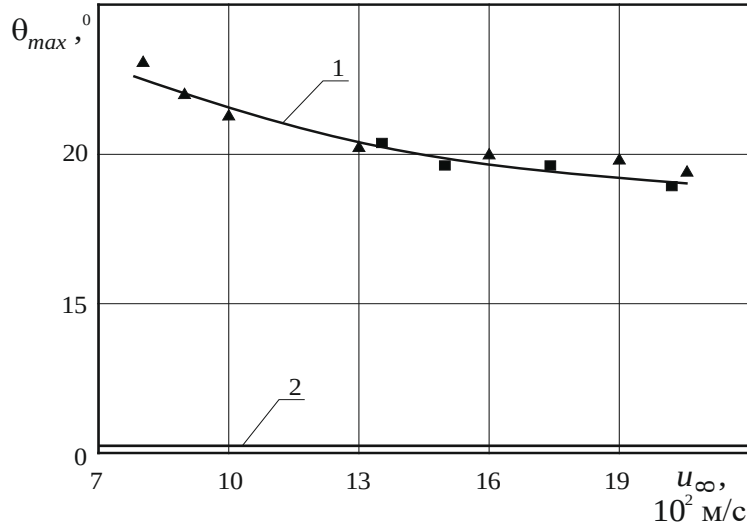


Рисунок 3.40 – Залежність $Q_{max}(u_{\infty})$ для різних надзвукових режимів обтікання ($T_0 = 300$ К; $R_w = 1,5 \cdot 10^{-2}$ м; $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – результати лабораторних та натурних випробувань відповідно): 1 – турбулентний режим обтікання; 2 – ламінарний режим обтікання.

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}[\lambda(T) \cdot \text{grad} T],$$

$$R_H < r < R_w, \quad 0 < \theta < \pi/2, \quad 0 < t < +\infty, \quad (3.137)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.138)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_w} = q_w, \quad (3.139)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_H} = 0, \quad (3.140)$$

де div та grad – оператори теорії поля у сферичних координатах (r, θ, t) .

Враховуючи відомі вирази для вказаних операторів та вводячи заміну змінних

$$\bar{T} = T^\nu - T_0^\nu, \quad (3.141)$$

вихідну систему рівнянь (3.137) – (3.140) можна звести до наступного лінеаризованого вигляду:

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \bar{T}}{\partial \theta} \right) \right], \quad (3.142)$$

$$\bar{T}|_{t=0} = 0, \quad (3.143)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \right|_{r=R_w} = \bar{q}_w, \quad (3.144)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{T}}{\partial r} \right|_{r=R_H} = 0, \quad (3.145)$$

$$\text{де} \quad a_0^2 = \frac{\lambda_0}{C_{V0}}, \quad \bar{q}_w = \frac{\nu+1}{\lambda_0} q_w(\theta). \quad (3.146)$$

Розв'язок отриманої лінеаризованої задачі (3.142) – (3.145) будемо шукати у вигляді суми двох невідомих функцій

$$\bar{T}(r, \theta, t) = v(r, \theta, t) + w(r, \theta, t). \quad (3.147)$$

При цьому функція $v(r, \theta, t)$ знаходиться з умови однорідності граничних умов (3.144), (3.145) для функції $w(r, \theta, t)$:

$$v(r, \theta, t) = \frac{\bar{q}_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)}. \quad (3.148)$$

Отримуємо

$$\bar{T}(r, \theta, t) = \frac{\bar{q}_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)} + w(r, \theta, t). \quad (3.149)$$

Враховуючи (3.142) – (3.144) та (3.149), для $w(r, \theta, t)$ отримаємо наступну систему рівнянь

$$\frac{\partial w}{\partial t} = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial w}{\partial \theta} \right) \right] + F(r, \theta, t), \quad (3.150)$$

$$w|_{t=0} = f_1(r, \theta), \quad (3.151)$$

$$\left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=R_w} = \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=R_H} = 0. \quad (3.152)$$

Тут

$$F(r, \theta, t) = a_0^2 \left[\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \right] - \frac{\partial v}{\partial t}. \quad (3.153)$$

З врахуванням (3.148) для $F(r, \theta, t)$ отримуємо наступний вираз

$$F(r, \theta, t) = \frac{a_0^2}{r(R_w - R_H)} \left[\bar{q}_w(\theta) \cdot (3r - 2R_w) + \frac{r - 2R_w}{2 \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \bar{q}_w(\theta)}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (3.154)$$

Для розв'язання отриманої лінеаризованої системи рівнянь (3.150) – (3.152) було використано стандартний метод розділення змінних Фур'є. В результаті, для функції $w(r, \theta, t)$ було отримано наступний вираз

$$w(r, \theta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l X_{lim}(r, \theta) \cdot T_{lim}(t). \quad (3.155)$$

Остаточно, розв'язок вихідної задачі (3.137) – (3.140) отримуємо у вигляді

$$T(r, \theta, t) = \left\{ T_0^{\nu+1} + \frac{(\nu+1) \cdot q_w(\theta) \cdot r \cdot (r - 2R_w)}{2(R_w - R_H)} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left[\frac{2l+1}{2\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^2 \cdot E_i^{(l)}(r) \cdot Y_l^m(\theta) \cdot e^{-\lambda_i^{(l)}(t-\tau)} \cdot r^2 \sin \theta \cdot dr d\theta d\tau \right\}^{\frac{1}{\nu+1}}, \quad (3.156)$$

де функції $E_i^{(l)}(r)$, $Y_l^m(\theta)$ та параметри $\lambda_i^{(l)}$ знаходяться на основі стандартних виразів. При цьому при обчисленнях по формулам типу (3.156) (дво- та тривимірні теплові задачі) обмежуються у рядах з нескінченними межами 4...6 членами внаслідок їх швидкої збіжності (відносна похибка не перевищує 5...8 %).

З використанням відомих фізико-технічних даних та спеціалізованих пакетів прикладних програм було проведено розрахунки розподілів температури вздовж поверхні оболонки та по її товщині для різних швидкостей обдуву потоком повітря, режимів обтікання та часів теплового впливу (рис. 3.41 – 3.43). З результатів розрахунків було встановлено, що розподіл температури вздовж поверхні обтічника найбільш суттєво залежить від режиму обтікання: для ламінарного режиму – максимум температури знаходиться поблизу його передньої критичної точки ($\theta = 0^0$, $u_{\infty} = 0$), а для турбулентного режиму – цей

максимум зміщений вздовж поверхні обтічника на відстань, яка відповідає $\theta_{max} = 18...22^0$, що повністю відповідає розташуванню максимуму зовнішнього теплового потоку з прикордонного шару (див. рис. 3.38, 3.40). При цьому зміна швидкості обдуву потоком повітря та часу його теплового впливу не впливають на розташування максимуму температури. Збільшення швидкості потоку повітря від 10^3 м/с до $2 \cdot 10^3$ м/с та часу його теплового впливу до 12 с призводить до зростання максимальної температури зовнішньої поверхні оболонки $(T_w)_{max}$ незалежно від природи суміші для ламінарного режиму обтікання – у 1,3...1,4 разу (оболонки зі сталі 12X18H10T) та у 1,5...1,6 разу (оболонка з міді); для турбулентного режиму обтікання – у 2,1...3,2 разу (оболонки зі сталі 12X18H10T) та у 2,3...3,7 разу (оболонка з міді). При збільшенні відстані від зовнішньої поверхні оболонки (при $r = R_w$) до її внутрішньої поверхні (при $r = R_H$) максимальна температура зменшується для усіх режимів обтікання та незалежно як від матеріалу оболонки, так й від природи суміші у 1,3...1,4 разу.

Таким чином, максимальна температура як зовнішньої поверхні оболонки, так й її внутрішньої поверхні у випадку турбулентного режиму обтікання значно перевищує її значення для випадку ламінарного режиму обтікання (наприклад, для використовуваних на практиці діапазонів $u_\infty = 10^3...2 \cdot 10^3$ м/с та $t = 10...15$ с – у 2,4...3,3 разу).

При цьому значення результатів розрахунків з існуючими експериментальними даними показує, що різниця між ними не перевищує 5...7 %.

Визначення діапазонів зміни критичних значень u_{crj}^* та τ_j^* ($j = 1, 2, ...$) для півсферичної оболонки ($Re > Re^* = 10^5$ – турбулентний режим обтікання). Порівнюючи вказані вище діапазони зміни температури займання T_3^i ($i = 1, 2, ...$) частинок Mg та Al у активних газоподібних продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та використовуваних

добавок органічних та неорганічних речовин з отриманими діапазонами зміни максимальної температури внутрішньої поверхні півсферичної оболонки, що контактує з зарядом суміші, $(T_H)_{max}$, у відповідності з формулою, аналогічною (3.123):

$$(T_H)_{max} > T_3^i, i=1, 2, \dots, \quad (3.157)$$

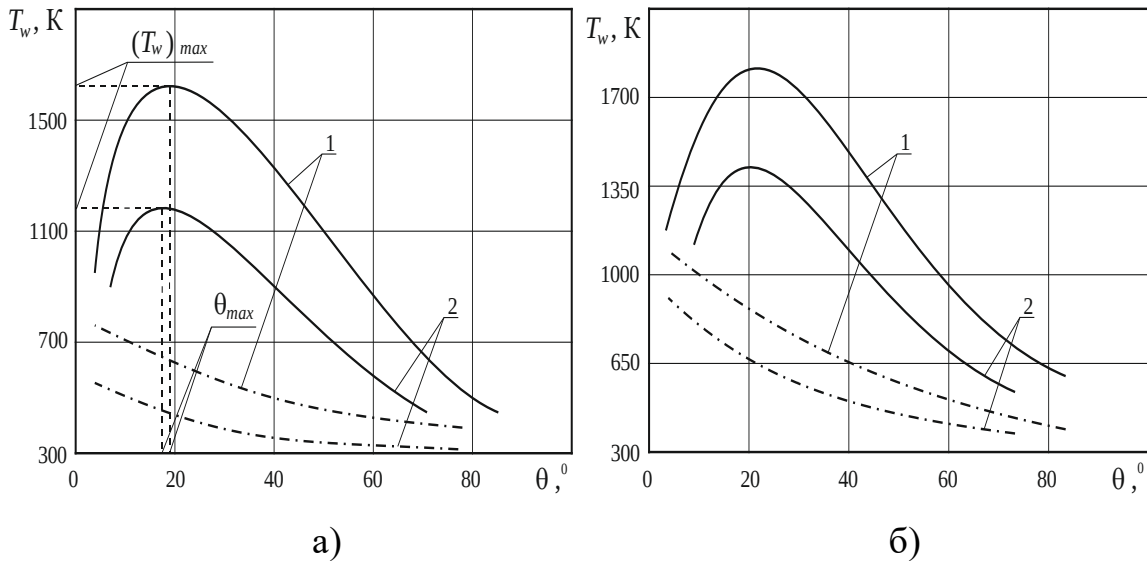


Рисунок 3.41 – Розподіл температури вздовж зовнішньої поверхні циліндричної оболонки заряду суміші на основі $Mg + NaNO_3$ зі сталі 12X18H10T (а) та міді (б) для різних швидкостей обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ K, $R_w = 0,02$ м, $R_H = 0,015$ м, $t = 12$ с): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_\infty = 10^3$ м/с; — — — — турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — — — ламінарний режим обтікання.

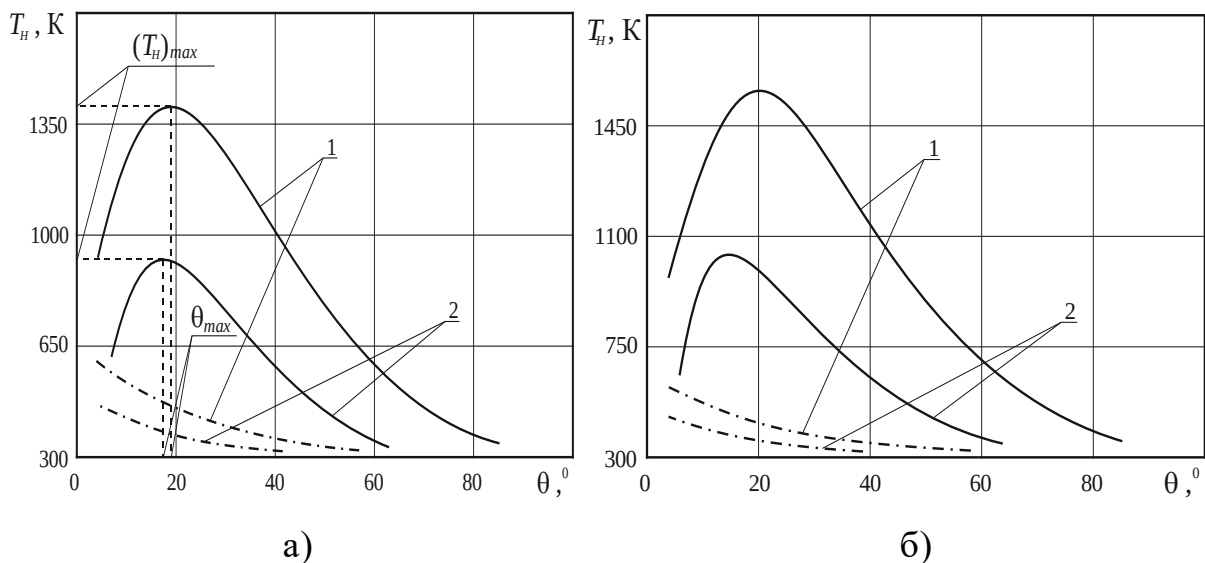


Рисунок 3.42 – Розподіл температури вздовж внутрішньої поверхні півсферичної оболонки заряду суміші на основі $Mg + NaNO_3$ зі сталі 12X18H10T (а) та міді (б) для різних швидкостей обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ K, $R_w = 0,02$ м, $R_H = 0,015$ м, $t = 12$ с): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_\infty = 10^3$ м/с; — — — — турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — — — ламінарний режим обтікання.

різних швидкостей обдуву потоком повітря ($T_0 = 300$ К, $R_w = 0,02$ м, $R_H = 0,015$ м, $t = 12$ с): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_\infty = 10^3$ м/с; — — — — — турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — — — — ламінарний режим обтікання.

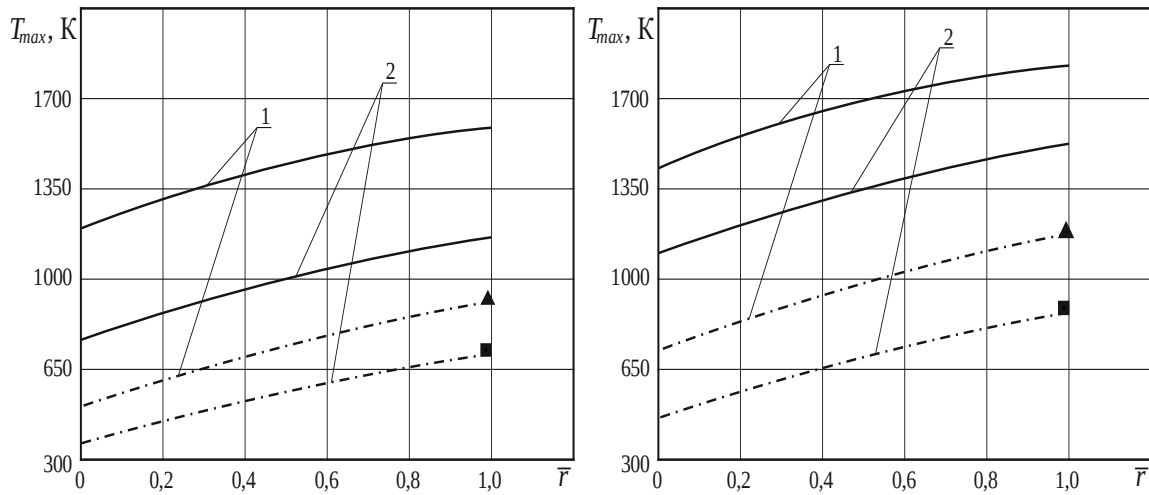


Рисунок 3.43 – Розподіл максимальної температури по товщині півсферичної оболонки заряду суміші на основі Mg + NaNO₃ зі сталі 12X18H10T [] (а) та міді (б) ($\bar{r} = \frac{r-R_H}{R_w-R_H}$, $T_0 = 300$ К, $R_w = 0,02$ м, $R_H = 0,015$ м, $t = 12$ с): 1 – $u_\infty = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_\infty = 10^3$ м/с; — — — — — турбулентний режим обтікання; — · — · — · — — — — — ламінарний режим обтікання; ▲, ■ – експериментальні дані.

Можна встановити конкретні значення параметрів $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$), починаючи з яких температура $(T_H)_{max}$ починає перевищувати T_3^i (рис. 3.44, 3.45). Діапазони зміни параметрів $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* представлено у табл. 3.6. Таким чином, пожежонебезпечні термоударні впливи на поверхню зарядів сумішей є основною причиною передчасного їх займання та прискорення горіння під металевими оболонками, що призводять до передчасного спрацьовування та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів в умовах пострілу та польоту.

Тому важливо на стадії проектування та стендових випробувань виробів, що моделюють вказані зовнішні термоударні дії, вміти прогнозувати критичні значення їх основних параметрів, а також технологічних параметрів, що характеризують заряд суміші та суттєво впливають на температуру займання частинок металів в газоподібних продуктах розкладання окиснювача, перевищення яких призводить до

передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування виробів. При цьому збільшення T_z (наприклад, за рахунок використання більш дрібнодисперсних металевих порошків) може призводити до зростання критичних часів спрацьовування піротехнічних виробів в умовах вимушених зовнішніх термодій у декілька разів, тобто регулюючи технологічні параметри зарядів сумішей на стадії їх виготовлення можна попереджати передчасне спрацьовування виробів поблизу пускових установок, яке призводить до їх пожежонебезпечного руйнування та загибелі обслуговуючого персоналу.

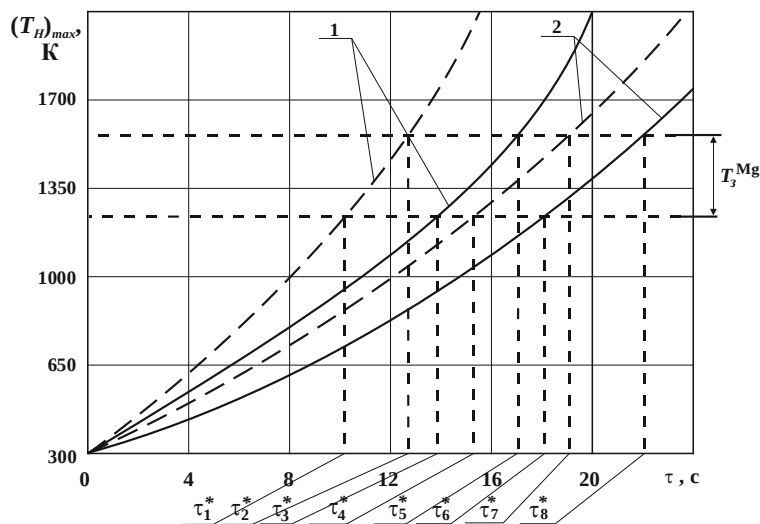


Рисунок 3.44 – Значення $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* для заряду суміші на основі $Mg + NaNO_3$ з півсферичною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $u_{\infty 1}^* = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_{\infty 2}^* = 10^3$ м/с; — — — — оболонка сталева (сталь 12X18H10T); - - - - - оболонка мідна.

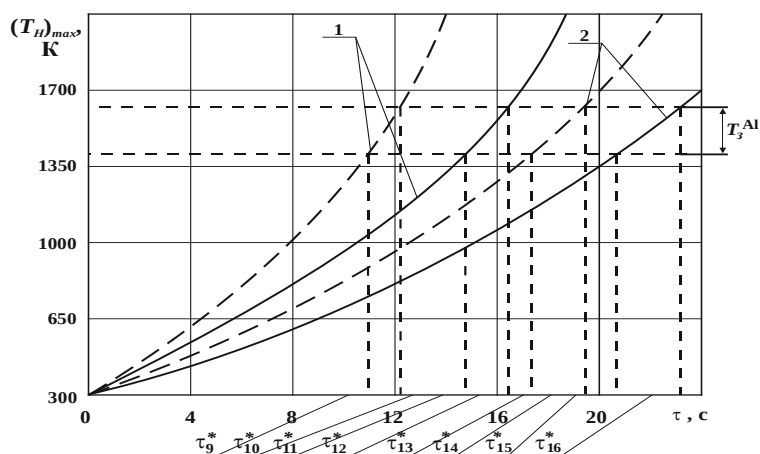


Рисунок 3.45 – Значення $u_{\infty j}^*$ та τ_j^* для заряду суміші на основі $Al + NaNO_3$ з півсферичною оболонкою з різних матеріалів: 1 – $u_{\infty 1}^* = 2 \cdot 10^3$ м/с; 2 – $u_{\infty 2}^* = 10^3$ м/с; — — — — оболонка сталева (сталь 12X18H10T); - - - - - оболонка мідна.

Таблиця 3.6 – Діапазони зміни критичних значень швидкостей надзвукового обдуву потоком повітря $u_{\infty j}^*$ ($j = 1, 2, \dots$) та часів дії τ_j^* ($j = 1, 2, \dots$) на півсферичну оболонку з різних матеріалів

Параметр Суміш	$u_{\infty j}^*$, м/с	τ_j^* , с
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка мідна)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_1^* > 10,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_2^* > 12,1$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	10^3	$\tau_3^* > 14,2$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_4^* > 15,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Mg + NaNO ₃ (оболонка сталева)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_5^* > 17,6$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_6^* > 18,3$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
	10^3	$\tau_7^* > 19,4$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{min} = 1250$ К
		$\tau_8^* > 21,7$ при $T_H > (T_3^{Mg})_{max} = 1530$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка мідна)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_9^* > 11,8$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{10}^* > 12,7$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	10^3	$\tau_{11}^* > 15,3$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{12}^* > 16,7$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
Суміш на основі Al + NaNO ₃ (оболонка сталева)	$2 \cdot 10^3$	$\tau_{13}^* > 18,4$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{14}^* > 19,1$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К
	10^3	$\tau_{15}^* > 19,9$ при $T_H > (T_3^{Al})_{min} = 1370$ К
		$\tau_{16}^* > 22,3$ при $T_H > (T_3^{Al})_{max} = 1670$ К

Термодинамічні розрахунки рівноважної температури та складу продуктів згоряння сумішей проводили по стандартним методам з врахуванням фазової нерівноважності вказаних продуктів.

Фізико-хімічні процеси, що протікають у різних зонах горіння сумішей. Проведені дослідження поведінки компонентів сумішей з порошків Mg, Al та ін., нітратовмісних окиснювачів (NaNO₃, Ba(NO₃)₂ та ін.), добавок органічних (парафін, стеарин) та неорганічних (NaF, BaF₂ та ін.) речовин в умовах підвищених температур нагріву, притаманних процесу горіння піротехнічних сумішей на основі металевих палих та кисневмісних окиснювачів, дали змогу встановити, що процес горіння зарядів досліджуваних сумішей у середньому є стаціонарним та протікає

так само, як й у випадку сумішевих порохів, у наступних просторово розділених зонах: конденсованій фазі; на поверхні горіння; газовій фазі (зоні полум'я) (рис. 3.46).

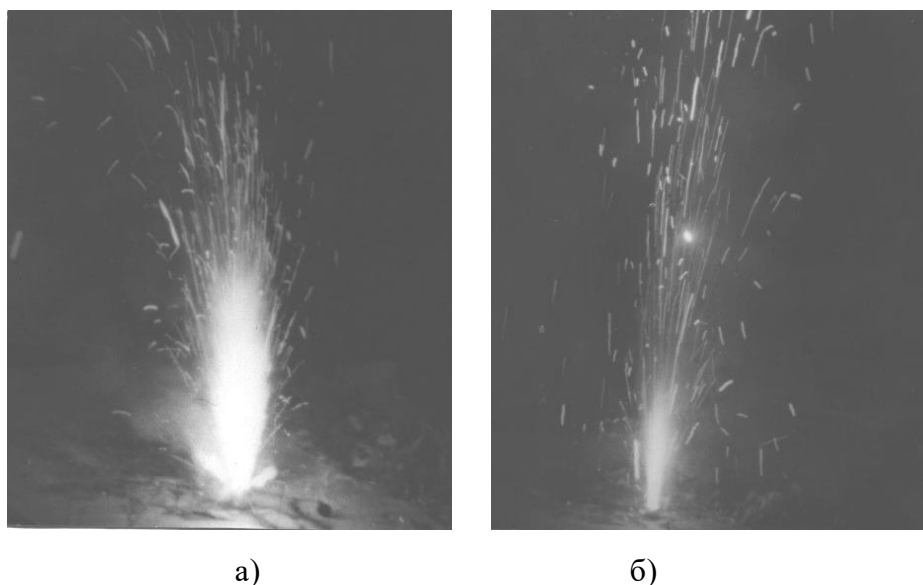


Рисунок 3.46 – Загальна картина процесу горіння ущільнених сумішей з порошків металевих пальних, нітратовмісних окиснювачів та добавок органічних та неорганічних речовин: а) – суміші з надлишком металевого пального ($0,5 < \alpha < 1,0$); б) – суміші з надлишком окиснювача ($1,0 < \alpha < 3,0$).

Аналіз фізико-хімічних процесів, що протікає у вказаних зонах проведемо на прикладі наступних, широко використовуваних у піротехнічних виробках, сумішей: $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ та $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$.

Конденсована фаза. З даних про термічне розкладання нітрату натрію, добавок органічних та неорганічних речовин впливає, що у пресованому зразку суміші до температури 580 К, відповідній температурі плавлення NaNO_3 , ніяких змін не відбувається. Це обумовлено тим, що хоча розглядувані органічні речовини починають плавитись вже при температурах 327...343 К, а розкладаються – при температурах 493...698 К, внаслідок малості їх вмісту у суміші (відносний масовий вміст не перевищує 0,05...0,2) внеском цих процесів

у загальний тепловий баланс к-фази у першому наближенні можна знехтувати.

Що стосується розглядуваних неорганічних речовин, вони починають плавитись тільки при температурах 1268...1553 К, а розкладатись – при температурах, більших 1700...1800 К. Тому ці добавки у межах к-фази можна вважати інертними, а їх внесок у процес горіння суміші здійснюється вже у зоні полум'я. Тому зміна температури у так званій ділянці прогріву к-фази суміші, що характеризується зміною температури від T_0 (початкова температура суміші) до T_{nl} (температура плавлення NaNO_3), описується рівнянням теплопровідності:

$$\lambda_c \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} - \rho_c u c_c \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0, \quad (3.158)$$

де ξ – напрямок, який співпадає з напрямком координати x , протилежно якому розповсюджується фронт горіння по зразку суміші зі швидкістю u , м/с. При цьому у рівнянні (1) перший член відповідає кондуктивному потоку тепла (λ_c – коефіцієнт теплопровідності суміші, Вт/м·К), а другий (ρ_c та c_c – густина (кг/м^3) та питома теплоємність (Дж/кг·К) суміші) – конвективному тепловому потоку. Інтегрування цього рівняння з врахуванням граничних умов

$$\begin{aligned} T &= T_0 \text{ при } \xi \rightarrow -\infty, \\ T &= T_{nl} \text{ при } \xi = 0, \end{aligned} \quad (3.159)$$

приводить до відомого “михельсонівського” розподілу температур

$$T = T_0 + (T_{nl} - T_0) e^{\frac{u\xi}{a_c^2}}, \quad (3.160)$$

де $a_c^2 = \frac{\lambda_c}{\rho_c c_c}$ – коефіцієнт температуропроводности суміші, $\text{м}^2/\text{с}$. Товщина

шару прогріву к-фази суміші δ_1 визначається як відстань, на якій безрозмірна температура $\frac{T - T_0}{T_n - T_0}$ змінюється у e разів.

$$\delta_1 = \frac{a_c^2}{u}. \quad (3.161)$$

Встановлено, що для розглядуваних сумішей значення параметра δ_1 (при $\alpha = 0,5 \dots 3,0$) змінюються в межах від 100...200 мкм до 3000...4000 мкм. Також показано, що розкладання NaNO_3 , парафіну та стеарину починається одразу ж після їх плавлення і з підвищенням температури помітно інтенсифікується. З фізичної точки зору ці реакції виявляються як локальні утворення газових пухирців к-фази суміші. Як показують експериментальні дослідження по нагріванню пресованих зразків, ці нагрівання не приводять до руйнування к-фази суміші як цілого. При більш високих температурах ($T=1100 \dots 1200$ К), відповідних значенням температур поверхні горіння T_n , відбувається вже повне розкладання окиснювача (до O_2 , N_2 та ін.) та вказаних добавок органічних речовин (до CO , CO_2 , H_2 та ін.) по наступним кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = k_1 e^{-E_1/RT}, \quad (3.162)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = k_2 e^{-E_2/RT}, \quad (3.163)$$

де φ_1 , φ_2 – відносні ступені розкладання окиснювача та органічної речовини; k_1 , k_2 , E_1 , E_2 – кінетичні константи ($E_1, E_2 \gg RT$). Умова $E_1, E_2 \gg RT$ відповідає тому, що основне поглинання тепла в к-фазі, яке пов'язане з розкладанням окиснювача та добавок органічних речовин, практично повністю зосереджене у достатньо вузькому інтервалі температур $\Delta T \cong 2RT_n^2/E_1$, що прилягає до температури поверхні горіння. Товщина цього реакційного шару набагато менше, ніж товщина прогрітого шару к-фази, і по порядку величини має вигляд

$$l_2 \cong \frac{2RT_n a_c^2}{E_1 u}. \quad (3.164)$$

У відповідності з формулою (3.164) та з врахуванням наведених вище значень δ_1 , отримуємо, що значення параметра δ_2 (при $\alpha = 0,5 \dots 3,0$) змінюються вже в межах від 10...15 мкм до 350...450 мкм, тобто $\delta_2 < \delta_1$ приблизно на порядок. Таким чином, для використовуваних порошків металевого пального товщина шару прогріву к-фази набагато більше середнього розміру їх частинок (d_m), а товщина реакційного шару к-фази вже співрозмірна з розміром частинок, тобто виконуються наступні умови

$$\delta_2 \ll \delta_1, \quad \delta_1 \gg d_m, \quad \delta_2 \cong d_m. \quad (3.165)$$

Мікрофотографії структури к-фази та поверхні горіння згаслих зарядів сумішей, також поверхонь зразків на різних відстанях від неї (рис. 3.47) показує, що характер розкладання розплаву нітрату натрію на цій поверхні суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші для усього діапазону зміни відносного вмісту в ній добавок органічних ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$) та неорганічних ($\varepsilon_\phi = 0,02 \dots 0,1$) речовин. Так, при значному надлишку металу в суміші ($\alpha < 0,5$) нітрат натрію на поверхні горіння розкладається у вигляді окремих глобул, розмір яких певним чином корелює з середнім розміром частинок початкового порошку окиснювача. Із збільшенням же вмісту окиснювача в суміші (при $\alpha > 0,5$) фізична картина на поверхні горіння змінюється, а саме: окиснювач, що розкладається, знаходиться вже у вигляді суцільного розплавленого шару. Проведення більш детальних мікрофотографічних досліджень в діапазоні зміни $\alpha = 0,35 \dots 0,60$ показало, що при $\alpha > 0,50 \dots 0,55$ в процесі горіння суміші окиснювач розкладається у вузькому реакційному шарі к-фази поблизу поверхні горіння у вигляді суцільного розплавленого шару, а при $\alpha < 0,45 \dots 0,50$ – у вигляді окремих локальних утворень глобул; при цьому процес горіння сумішей стає нестійким та

вибухонебезпечним (спостерігається різке зростання швидкості горіння (рис. 3.48а). При $\alpha = 0,45 \dots 0,50$ спостерігається також якісна зміна характеру залежності швидкості горіння сумішей від середнього розміру частинок порошку окиснювача ($d_{ок}$), а саме: при $\alpha > 0,40 \dots 0,45$ залежність $u = f(d_{ок})$ практично відсутня. При горінні сумішей із значним надлишком в них окиснювача ($\alpha > 3,0 \dots 3,5$) має місце помітне диспергування крапель розплаву окиснювача в зону полум'я і його розкладання в помітних кількостях в газовій фазі, що призводить також до втрати стійкості їх процесу горіння та швидкому затуханню (спостерігається різке зменшення швидкості горіння (рис. 3.48б). Тому далі механізм горіння сумішей будемо розглядати для випадку $0,5 < \alpha < 3,0$, $\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$ та $\varepsilon_\phi = 0,02 \dots 0,1$ (рис. 3.48в).

Згідно з експериментальними даними у розплаві NaNO_3 , що газифікується, разом з добавками органічних речовин, при температурах $T > 673 \text{ K}$ починається процес окислення частинок металу. Аналітична обробка кінетичних кривих окислення частинок металу в газоподібних продуктах розкладання розплаву окиснювача та добавок органічних речовин показує, що швидкість вказаного процесу описується наступним рівнянням:

$$\frac{d\varphi_3}{dt} = k_3 \cdot C_{O_2}^m \cdot \bar{\rho}_2^n \cdot e^{-E_3/RT} \quad \text{при} \quad E_3 \gg RT, \quad (3.166)$$

де φ_3 – ступінь окиснення металу; k_3 – передекспоненціальний множник (с^{-1}); E_3 – енергія активації (кДж/моль); C_{O_2} , $\bar{\rho}_2$ – відносний масовий вміст O_2 в газоподібних продуктах, відносна густина газового середовища (по відношенню до нормальних умов) відповідно; m , n – емпіричні константи. При цьому з умови $E_3 \gg RT$ випливає, що інтенсивне передполум'яне окислення частинок металевого пального в газоподібних продуктах розкладання окиснювача та добавок органічних речовин також протікає у вузькому реакційному шарі к-фази, де

відбувається повна газифікація окиснювача та добавок органічних речовин, тобто ступені їх розкладання $\varphi_1 = \varphi_{1n} \cong 1$, $\varphi_2 = \varphi_{2n} \cong 1$.

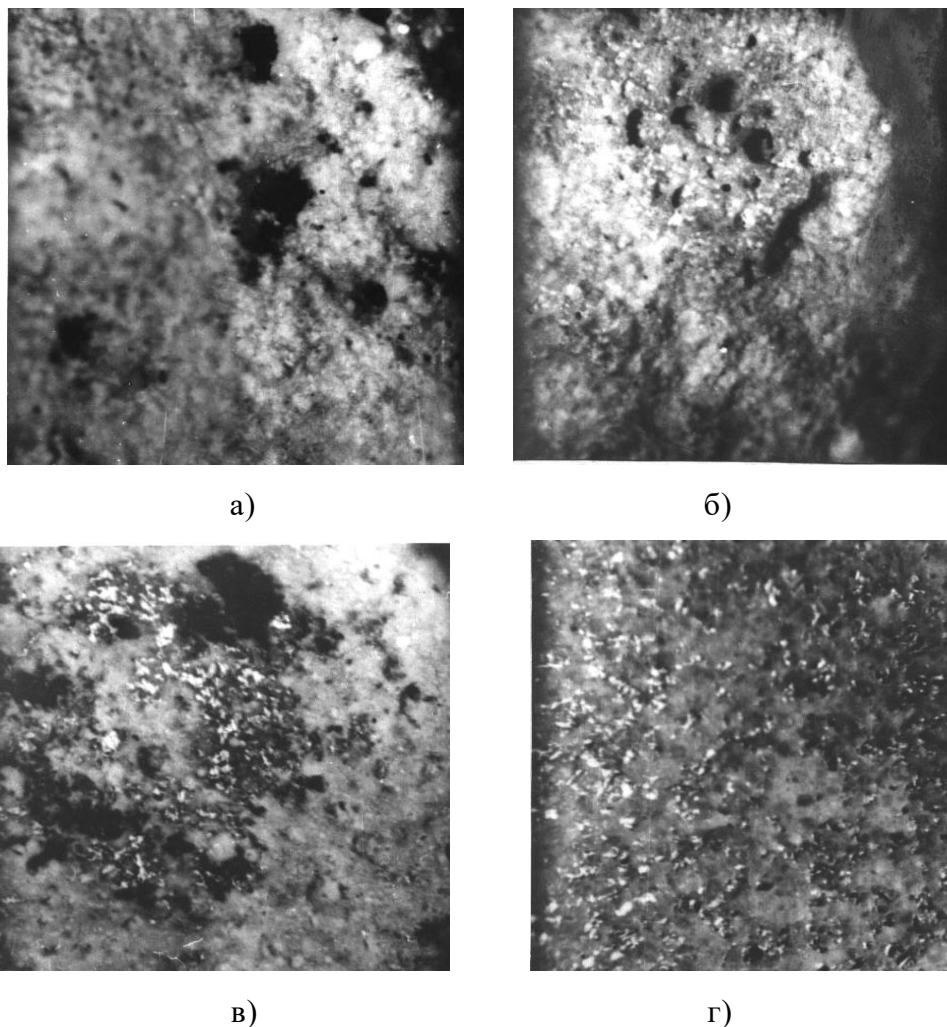
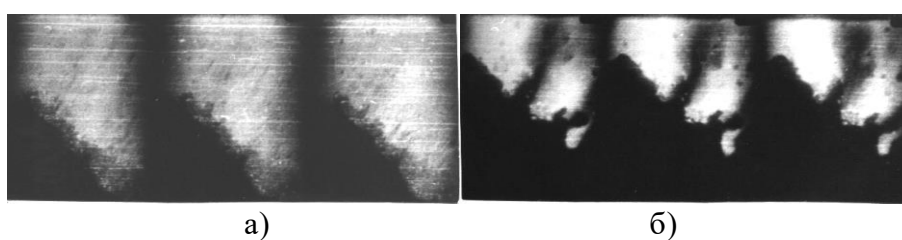
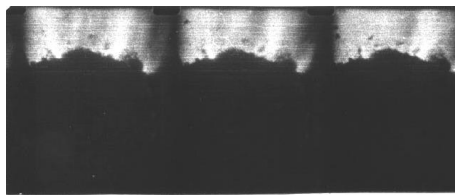


Рисунок 3.47 – Мікрофотографії (збільшення у 18 разів) поверхонь зрізів зі згаслих зразків сумішей ($\alpha = 0,35$; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па) [1, 2]: а) – поверхня горіння; б), в), г) – поверхні зрізів на відстанях 150, 300 та 450 мкм відповідно від поверхні горіння.

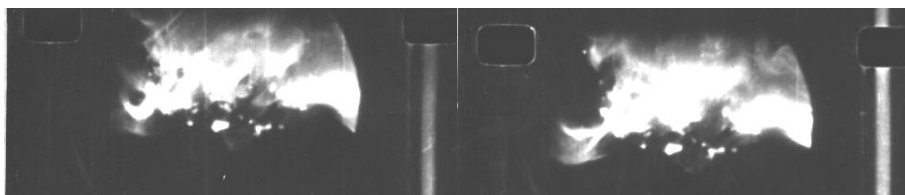
У експериментальних дослідженнях також було встановлено, що за час існування реакційного шару к-фази (у межах $10^{-1} \dots 10^{-3}$ с) згідно кінетичному рівнянню (3.166) ступінь окиснення металевого пального у к-фазі складає $\varphi_3 = \varphi_{3n} = 0,2 \dots 0,3$.





в)

Рисунок 3.48 – Мікрокінокадри зйомки процесу горіння зразків сумішей при різних співвідношеннях компонентів ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$; $\varepsilon_{\phi} = 0,02 \dots 0,1$; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па): а) – знімки для $\alpha < 0,5$ (значний надлишок металевого пального); б) – знімки для $\alpha > 3,0$ (значний надлишок окиснювача); в) – знімки для $0,5 < \alpha < 3,0$.



а)

б)



в)

Рисунок 3.49 – Мікрокінокадри спалахування частинок металевого пального на поверхні горіння сумішей для різних співвідношень компонентів ($\varepsilon_n = 0,05 \dots 0,2$; $\varepsilon_{\phi} = 0,02 \dots 0,1$; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): а) – знімки для $0,5 < \alpha < 1,0$ (надлишок металевого пального); б) – знімки для $\alpha = 1,0$ (стехіометрична суміш); в) – знімки для $1,0 < \alpha < 3,0$ (надлишок окиснювача).

Поверхня горіння. Мікрокінозйомка поверхні горіння сумішей показує, що спалахування частинок металевого пального відбувається одразу ж після їх виходу на поверхню горіння (рис. 3.49). При цьому межа розділу конденсованої та газової фаз характеризується суттєвою неоднорідністю залежно від співвідношення компонентів у суміші: при $0,5 < \alpha < 3,0$ – процес горіння в першому наближенні можна вважати стійким та квазістаціонарним (середня швидкість горіння на протязі усього процесу є сталою); при $\alpha < 0,5$ процес горіння стає нестійким та нестационарним; при $\alpha > 3,0$ спостерігаються значні пульсації та викиди значних мас окиснювача, що не розклався в процесі горіння, який швидко затухає. При цьому поверхню горіння суміші, так само як і у сумішевих

порохів, можна охарактеризувати середньою температурою T_n . Проте експериментальні дані показують, що для розглядуваних сумішей визначення вказаної температури T_n є вельми трудним. Це пов'язано з тем, що процеси, які протікають на поверхні горіння суміші (на відміну від сумішевих порохів), досить складні. Так, наприклад, детальний аналіз показав, що відмінність температур частинок металу і розплаву окиснювача та органічної речовини на поверхні горіння може досягати значень 500...600 К. Більш того, навіть частинки порошку металу на поверхні горіння мають різні температури через нерівність поверхні горіння і різні гідродинамічні і фізичні умови навколо окремих частинок. Ці особливості поверхні горіння і затрудняють точне визначення T_n , тому про експериментально вимірювану T_n , як про деяку середню величину для всієї поверхні горіння, можна говорити лише приблизно. Проведені термодинамічні вимірювання T_n дозволили встановити характер її залежності від різних чинників. Так при збільшенні α від 0,5 до 2,0 T_n монотонно зменшується від 1200 К до 1080 К ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па). При цьому для стехіометричної суміші у області зміни тиску від 10^5 Па до 10^7 Па T_n монотонно зростає від 1100 К до 1350 К ($T_0 = 293$ К).

Представимо тепер експериментальні дані про швидкість горіння суміші та про T_n на одному рафіку у координатах $T_n - u$ (рис. 3.50). З рис. 3.50 видно, що можна говорити про єдину залежність $u = f(T_n)$. Математично цей факт записується наступним чином. Для існування однозначного зв'язку $u = f(T_n)$ необхідно, щоб функції $u(\alpha, P)$ та $T_n(\alpha, P)$ мали якобіан

$$I = \frac{\partial(u, T_n)}{\partial(\alpha, P)} = \left(\frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T_n}{\partial P} \right)_\alpha - \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_\alpha \cdot \left(\frac{\partial T_n}{\partial \alpha} \right)_P, \quad (3.167)$$

що дорівнює нулю. Входячи з експериментальних даних, отримуємо що $I = 2,7 \cdot 10^{-8}$ м·К/Па·с, тобто хоча значення якобіана достатньо мале, все ж таки дещо відрізняється від нуля. При цьому, невисока точність

вимірювання T_n призводить до ще більших помилок у її похідних, і стає зрозумілим, що по експериментальним даним неможна встановити рівність якобіана нулю.

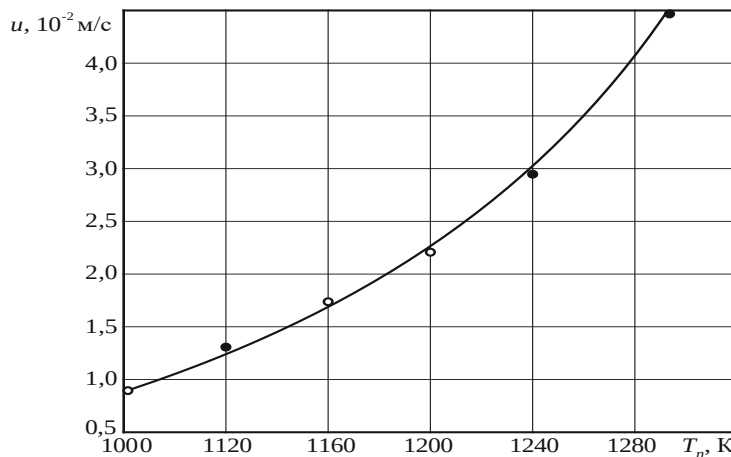


Рисунок 3.50 – Залежність швидкості горіння суміші від температури поверхні горіння ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К): $\circ$ – $P = 10^5$ Па, $\bullet$ – $\alpha = 1,0$.

З даних мікрокінозйомки поверхні горіння сумішей також витікає, що практично усі частинки металу, що спалахнути на ній, виносяться у зону полум'я, де відбувається їх згоряння.

Газова фаза (зона полум'я). Дисперговані з поверхні горіння частинки металевого пального у γ -фазі згоряють у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та добавок органічних та неорганічних речовин (у потоці O_2 – початкова стадія розкладання окиснювача; у потоці $O_2 + N_2$ з добавкою $CO + CO_2$ та пари води – розкладання окиснювача при температурах поверхні горіння з врахуванням розкладання добавок).

З даних, представлених на рис. 3.51 – 3.53 випливає, що частинки металів, які диспергують з неї, згоряють у потоці газоподібних продуктів розкладання по дифузійному механізму з утворенням практично сферичних зон свічення, де відбуваються екзотермічні реакції взаємодії парів металу, що дифундують, з окиснювачем навколишнього

газоподібного середовища. При цьому для крупних частинок металу ($d_m > 200...300$ мкм) процес горіння стає несиметричним та порушується його квазістаціонарність, а для дрібних частинок ($d_m < 50...70$ мкм) спостерігається в деяких випадках їх розпад (фрагментація) на більш дрібні частинки, що горять. Поява у газоподібних продуктах розкладання окиснювача невеликих кількостей CO та CO₂ (не більше 4...9 %), що є результатом розкладання органічних речовин, призводить до скорочення зон свічення, зменшення швидкості горіння частинок і, в цілому, до підвищення стабільності усього процесу горіння. Слід зазначити, що присутність у навколишньому середовищі навіть невеликих кількостей парів води різко прискорює їх процес горіння, який закінчується вибуховим руйнуванням частинок металів.

В результаті підвищення температури продуктів згоряння виникає тепловий потік, направлений до поверхні горіння. Область підвищення температури продуктів згоряння є зоною тепловиділення у г-фазі. Межі цієї зони дещо відрізняються від меж області горіння частинок металу. Зона тепловиділення характеризується термічною нерівноважністю компонентів. Наявність високотемпературних компонентів в потоці зони тепловиділення, оптична непрозорість цього потоку внаслідок інтенсивного випромінювання частинок оксидів металів також, як й при вимірюванні T_n , у край утруднюють вимірювання температури по довжині зони тепловиділення, наприклад, максимальної температури в кінці зони тепловиділення T_z . Для точного визначення складових теплових потоків (кондуктивного q_k та радіаційного q_R), що поступають на поверхню горіння суміші, необхідно розв'язати систему рівнянь, що описують основні процеси, які протікають в зоні тепловиділення, яка є областю течії газосуспензії, що складається з газоподібних продуктів розкладання суміші частинок металу, що горять, та твердих продуктів їх згорання, яка складається з п'яти суттєво нелінійних рівнянь, які до того ж зв'язані між

собою. Точне розв'язання такої системи вельми складно навіть за допомогою сучасних ПК. До того ж є ще одна принципова трудність інтегрування вказаної системи рівнянь. Вона полягає в тому, що багато процесів в зоні тепловиділення абсолютно не вивчені не тільки кількісно, але і якісно. Це відноситься, наприклад, до процесу коагуляції частинок у факелі полум'я, а також до їх фрагментації. Тому на даному етапі розвитку моделювання процесу горіння розглядуваних сумішей вказані теплові потоки з газової фази можна оцінити лише наближено.

Наприклад, оцінку кондуктивного теплового потоку можна провести, як й у випадку сумішевих порохів за наступною наближеною формулою:

$$q_k \cong \bar{\lambda}_z \frac{T_{max} - T_n}{\delta_3}, \quad (3.168)$$

де T_{max} – максимальне значення температури газу у зоні тепловиділення полум'я, К; δ_3 – товщина зони тепловиділення, м; $\bar{\lambda}_z$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі $\bar{T} = (T_{max} + T_n) / 2$. Для стехіометричних сумішей з $d_m < 150 \dots 200$ мкм згідно експериментальним даним ($T_{max} = 2500$ К; $T_n = 1100$ К; $\delta_3 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ м; $\bar{\lambda}_z = 0,54$ Вт/м·К, маємо $q_k = 3,8 \cdot 10^6$ Вт/м².

Оцінку радіаційного теплового потоку проведемо у припущенні, що частинки оксидів металів, що випромінюють, мають однакову температуру T_{max} ; випромінювання відбувається по закону абсолютно чорного тіла; ступінь чорноти полум'я дорівнює одиниці; вплив запыленості газового потоку, що відтікає та шорсткості поверхні горіння, а також взаємний вплив частинок, що випромінюють відсутні. При вказаних припущеннях радіаційний тепловий потік можна оцінити по відомій формулі :

$$q_R = \sigma (T_{max}^4 - T_n^4), \quad (3.169)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана.

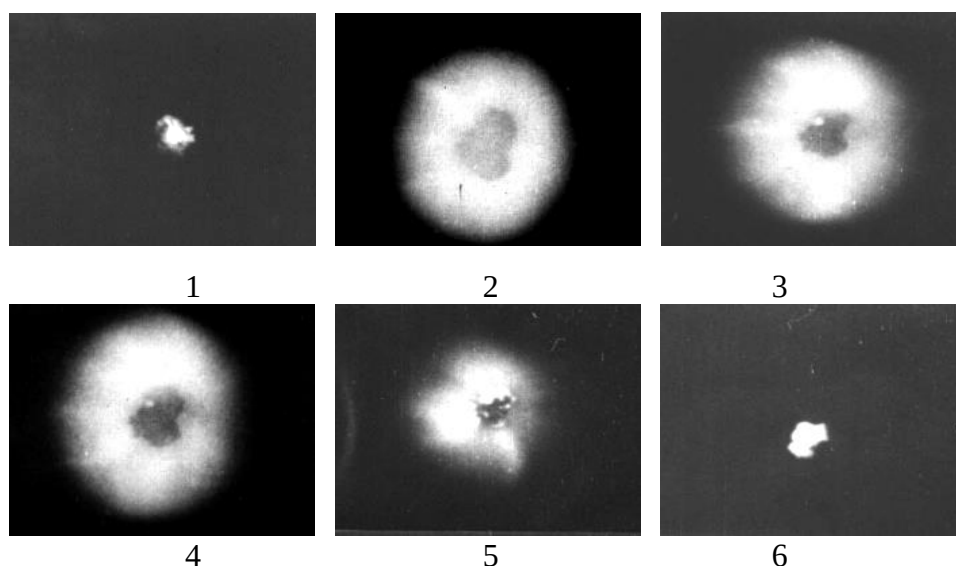


Рисунок 3.51 – Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металевого пального у середовищі газоподібних продуктів розкладання окиснювача ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1, 2, 3, 4, 5, 6 – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150 \dots 200$ мкм, що згоряють у газовому потоці, який складається з 65 % O_2 + 35 % N_2 .

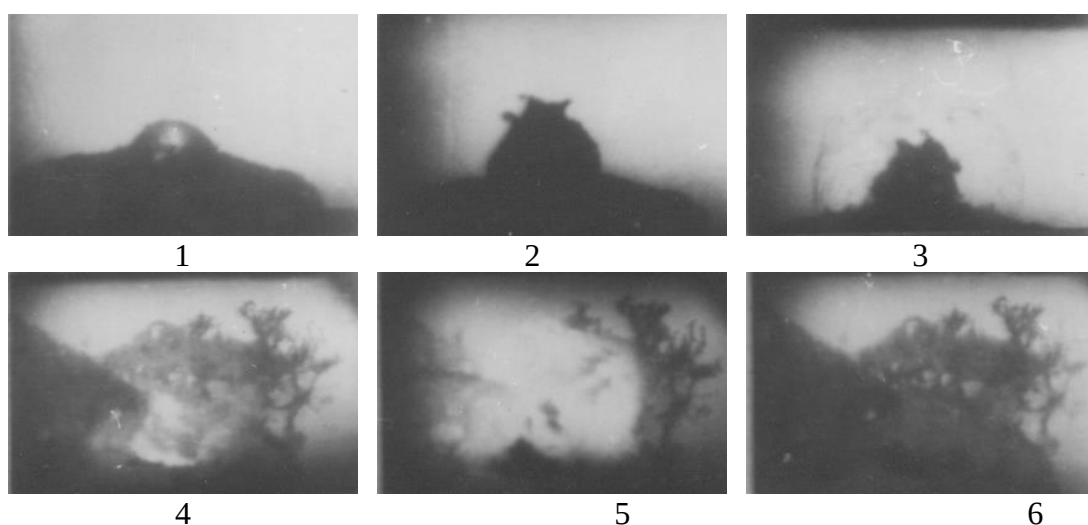


Рисунок 3.52 – Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металевого пального у газоподібному потоці продуктів розкладання окиснювача у присутності пари води ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1, 2, 3, 4, 5, 6 – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150 \dots 200$ мкм, що згоряють у потоці 65 % O_2 + 30 % N_2 + 5 % H_2O .

А

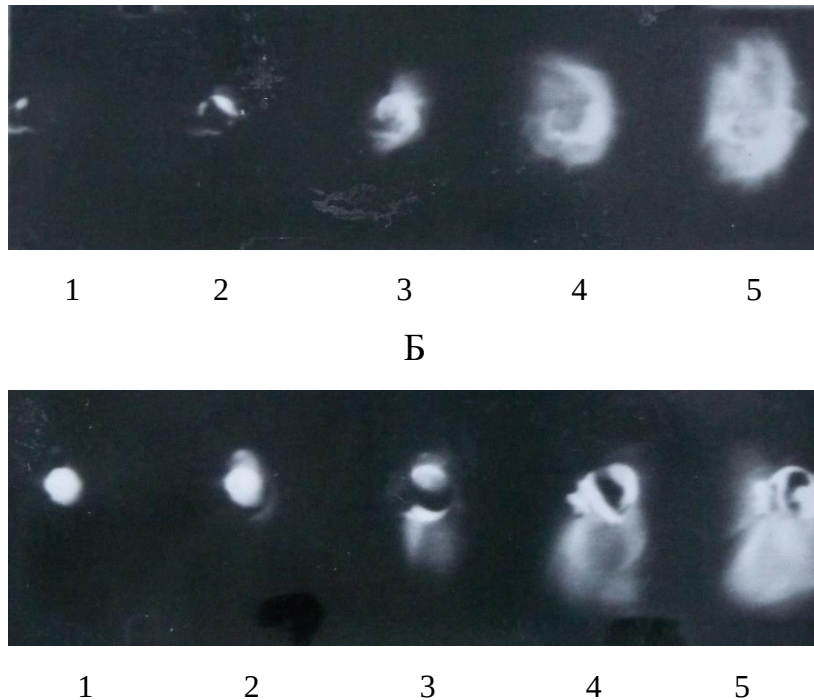


Рисунок 3.53 – Кінокадри швидкісної мікрозйомки процесу горіння частинок металів у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача у присутності добавок CO та CO₂ ($T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): А – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150...200$ мкм, що згоряють у потоці 60 % O₂ + 35 % N₂ + 5 % (CO + CO₂); Б – знімки для частинок металу розміром $d_m < 150...200$ мкм, що згоряють у потоці 60 % O₂ + 30 % N₂ + 10 % (CO + CO₂).

Для стехіометричних сумішей та отриманих експериментальних даних у відповідності з формулою (3.169) отримуємо, що $q_R \ll q_K$ (більше, ніж у 4...5 разів). У дійсності, радіаційний тепловий потік з зони полум'я при горінні сумішей значно менший, оскільки формула (3.169) дає завищенні значення q_K (оцінка зверху).

Математична модель процесу горіння сумішей металеве паливе + нітратовмісний окиснювач + добавка органічної та неорганічної речовини в умовах зовнішніх термічних впливів (підвищені температури нагріву та зовнішні тиски). Проведений аналіз експериментальних відомостей про фізико-хімічні процеси, що протікають при горінні розглядуваних сумішей (суміші з $0,5 < \alpha < 3,0$) дозволяє встановити механізм їх горіння згідно якому процес перетворення вихідної суміші в продукти згоряння в першому наближенні є стаціонарним, одновимірним і протікає у наступних трьох найхарактерніших зонах (рис. 3.54). Зона I –

конденсована фаза (к-фаза) вихідної суміші, що складається з прогрітого шару, де можна знехтувати хімічними перетвореннями, та реакційного шару, у якому тверда суміш перетворюється у газ, що містить частинки металу. В межах цього шару відбувається розкладання окиснювача та добавок органічної речовини у вигляді розплавленого шару зі значним поглинанням тепла; при цьому добавки неорганічних речовин розглядаються як інертні. Також відбувається енергійне окиснення частинок металу у продуктах розкладання. Зона II – поверхня горіння суміші, на якій відбувається повне розкладання окиснювача та добавок органічних речовин, а також спалахування частинок металу. Поверхня горіння визначається як площина, на якій тверда суміш втрачає властивості суцільного конденсованого середовища та характеризується середньою температурою T_n . Частинки металу, що спалахнули, потім переносяться потоком продуктів розкладання у зону полум'я. Зона III – газова фаза (г-фаза – зона тепловиділення у полум'ї), у якій дисперговані частинки металу згоряють у дифузійному режимі у потоці продуктів розкладання окиснювача та добавок органічних речовин, утворюючи продукти згорання з температурою T_c . Тепло, що виділяється, шляхом 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, радіаційного теплового потоку з зони полум'я розповсюдження фронту реакції горіння у к-фазі вихідної суміші можна описати наступною відомою у теорії горіння конденсованих металізованих сумішей системою рівнянь

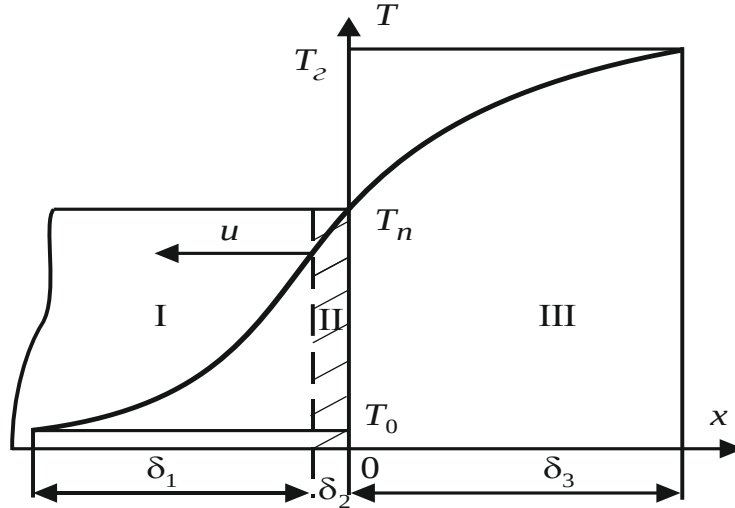


Рисунок 3.54 – Загальна схема розподілу температури поблизу поверхні горіння зразка суміші: T_0 , T_n та T_e – початкова температура, температура поверхні горіння та температура продуктів згоряння суміші відповідно, К; u – швидкість горіння суміші, м/с; δ_1 , δ_2 та δ_3 – товщини прогрітого та реакційного шарів у к-фазі та зони тепловиділення у полум'ї відповідно.

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda_c \frac{dT}{dx} \right) - \rho_c c_c \frac{dT}{dx} - \frac{H_{ок} \rho_c \alpha}{1 + l_c \alpha} u \frac{d\phi_1}{dx} - H_n \rho_c u \varepsilon_n \frac{d\phi_2}{dx} + \frac{H_m \rho_c}{1 + l_c \alpha} u \frac{d\phi_3}{dx} = 0; \quad (3.170)$$

$$u \frac{d\phi_1}{dx} = k_1 e^{-E_1/(RT)}; \quad (3.171)$$

$$u \frac{d\phi_2}{dx} = k_2 e^{-E_2/(RT)}; \quad (3.172)$$

$$u \frac{d\phi_3}{dx} = \frac{k_3 \cdot C_{O_2}^m}{\rho_c^n} \cdot e^{-E_3/(RT)} \quad (3.173)$$

з граничними умовами:

$$T = T_0, \phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0 \text{ при } x \rightarrow -\infty; \quad (3.174)$$

$$T = T_n, \phi_1 = \phi_{1n}, \phi_2 = \phi_{2n}, \phi_3 = \phi_{3n}; \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = q_k \text{ при } x = 0. \quad (3.175)$$

Тут ρ_c , c_c , λ_c – густина (кг/м³), питома теплоємність (Дж/кг·К) і коефіцієнт теплопровідності (Вт/м·К) суміші; $H_{ок}$, H_n , H_m – теплові ефекти реакцій розкладання окиснювача та органічної речовини, окиснення

частинок металевого пального (Дж/кг); φ_i , k_i та E_i ($i = \overline{1,3}$) – відносні ступені розкладання окиснювача та органічної речовини, окиснення металевого пального (по масі) та їх кінетичні константи (с^{-1} , кДж/моль) відповідно; l_c – стехіометричний коефіцієнт суміші.

Щоб отримати вирази для визначення швидкості горіння, систему рівнянь (3.170) – (3.173) зручно звести до одного рівняння.

Проінтегрувавши рівняння (3.170) від $-\infty$ до x , отримаємо

$$\lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = \rho_c c_c u (T - T_0) - H_m \rho_c \frac{u}{1 + l_c \alpha} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right) \quad (3.176)$$

Помножимо рівняння (3.171) на $\frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m}$, а рівняння (3.172) на $\frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m}$, потім віднімемо їх з рівняння (3.173):

$$\begin{aligned} & u \frac{d}{dx} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right) = \\ & = \frac{k_3 C_{O_2}^m}{\rho_2^{-n}} e^{-E_3/(RT)} - \frac{k_1 H_{ок} l_c \alpha}{H_m} e^{-E_1/(RT)} - \frac{k_2 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} e^{-E_2/(RT)}. \quad (3.177) \end{aligned}$$

Розділимо (3.177) на (3.176):

$$\begin{aligned} & \frac{u}{\lambda_c} \cdot \frac{d}{dT} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right) = \\ & = \frac{\frac{k_3 \cdot C_{O_2}^m}{\rho_2^{-n}} \cdot e^{-E_3/(RT)} - \frac{k_1 H_{ок} l_c \alpha}{H_m} e^{-E_1/(RT)} - \frac{k_2 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} e^{-E_2/(RT)}}{\rho_c c_c u (T - T_0) - \frac{H_m \rho_c u}{1 + l_c \alpha} \left(\varphi_3 - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_1 - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_2 \right)}. \quad (3.178) \end{aligned}$$

Для випадку $E_i \gg RT$ ($i = \overline{1,3}$) розглядувані реакції розкладання окиснювача та добавок органічних речовин з утворенням газоподібних продуктів та окислення в них частинок металу протікають, в основному, у вузькому реакційному шарі к-фази, що прилягає до поверхні горіння

суміші, тобто практично при температурі T_n . Тоді згідно відомому “методу розкладання експоненти”:

$$\frac{E_i}{RT} = \frac{E_i}{R(T_n + \Delta T)} = \frac{E_i}{RT_n} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_n}} \cong \frac{E_i}{RT_n} - \frac{E_i}{RT_n^2} \Delta T, \quad (3.179)$$

де $\Delta T = T - T_n$.

Тоді отримуємо, що

$$e^{-E_i/(RT)} \cong e^{E_i/(RT_n)} \cdot e^{E_i \cdot (T_n - T)/(RT_n^2)}. \quad (3.180)$$

Підставляючи у (3.180) у (3.178) та враховуючи граничні умови

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \text{ при } T = T_0; \quad (3.181)$$

$$\varphi_1 = \varphi_{1n}, \varphi_2 = \varphi_{2n}, \varphi_3 = \varphi_{3n} \text{ при } T = T_n. \quad (3.182)$$

отримуємо

$$\begin{aligned} u^2 & \left[\rho_c c_c (T_n - T_0) \left(\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{H_m \rho_c}{2(1 + l_c \alpha)} \left(\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} \right)^2 \right] = \\ & = \frac{\lambda_c k_3 C_{O_2}^m \cdot RT_n^2}{\bar{\rho}_c^n E_3} e^{-E_3/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\ & - \frac{\lambda_c k_1 RT_n^2 H_{ок} l_c \alpha}{E_2 H_m} \cdot e^{-E_2/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\ & - \frac{\lambda_c k_1 H_n \varepsilon_n RT_n^2 (1 + l_c \alpha)}{E_1 H_m} \cdot e^{-E_1/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right]. \end{aligned} \quad (3.183)$$

При $x = 0$ з рівняння (3.176) отримуємо, що

$$\varphi_{3n} - \frac{H_{ок} l_c \alpha}{H_m} \varphi_{1n} - \frac{H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \varphi_{2n} = \frac{(1 + l_c \alpha)(\rho_c c_c u(T_n - T_0) - q_k)}{H_m \rho_c u}. \quad (3.184)$$

Підставляючи (3.184) у (3.183), отримуємо для швидкості горіння отримуємо наступне рівняння:

$$\begin{aligned}
 (\rho_c c_c u (T_n - T_0) - q_k) q_k = & \frac{\rho_c k_3 \lambda_c H_m C_{O_2}^m R T_n^2}{E_3 \bar{\rho}_z^n (1 + l_c \alpha)} e^{-E_3 / (R T_n)} \cdot \\
 & \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3 (T_n - T_0)}{R T_n^2}} \right] - \frac{\rho_c k_2 \lambda_c H_{ок} l_c \alpha R T_n^2}{E_2 (1 + l_c \alpha)} e^{-E_2 / (R T_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2 (T_n - T_0)}{R T_n^2}} \right] - \\
 & - \frac{\rho_c k_1 \lambda_c H_n \varepsilon_n R T_n^2}{E_1} e^{-E_1 / (R T_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1 (T_n - T_0)}{R T_n^2}} \right]. \quad (3.185)
 \end{aligned}$$

Далі, з отриманого спрощеного рівняння (3.185) випливає, що для розрахунку швидкості горіння сумішей необхідно знати параметри T_n , q_n , q_k , q_R .

Визначення T_n . Експериментальне визначення T_n існуючими методами є складним та достатньо наближеним, а дослідження, які присвячені аналітичному визначенню T_n , в теперішній час обмежені. Тому, використовуючи систематизовані дані про кінетику термічного розкладання окиснювача та добавок органічних речовин при температурах, властивих реакційній зоні к-фази суміші, величину T_n можна визначити, виходячи з припущення про те, що при $T = T_n$ відбувається повне розкладання окиснювача та органічних речовин, а ступінь окиснення металевих паливних φ_3 за час існування реакційного шару к-фази при горінні розглядуваних сумішей лежить у межах 0,2...0,3. Таким чином, з (3.183) при $\varphi_{1n} = \varphi_{2n} \cong 1$ та $\varphi_{3n} = \varphi^*$ (наприклад, $\varphi^* \cong 0,25$) для визначення T_n отримуємо наступне рівняння:

$$\frac{u^2}{\lambda_c R T_n^2} \left\{ \rho_c c_c (T_n - T_0) \left[\varphi_3^* - \frac{H_{ок} l_c \alpha + H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \right] - \frac{H_m \rho_c}{2(1 + l_c \cdot \alpha)} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \left[\varphi_3^* - \frac{H_{ок} l_c \alpha + H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha)}{H_m} \right]^2 \Bigg\} = \\
& = \frac{k_3 C_{O_2}^m}{E_3 \bar{\rho}_z} e^{-E_3/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_3 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \frac{k_2 H_{ок} l_c \alpha}{E_2 H_m} \cdot e^{-E_2/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_2 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right] - \\
& - \frac{k_1 H_n \varepsilon_n (1 + l_c \alpha) RT_n^2}{E_1 H_m} e^{-E_1/(RT_n)} \cdot \left[1 - e^{-\frac{E_1 \cdot (T_n - T_0)}{RT_n^2}} \right]. \quad (3.186)
\end{aligned}$$

Рівняння (3.185), (3.186) замикають вихідну систему рівнянь для розрахунку швидкості та температури поверхні горіння сумішей.

Визначення q_k . Для наближеного аналітичного визначення q_k скористаємося відомим “методом теплового потоку”, а саме: істинне значення теплового потоку із зони тепловиділення γ -фази замінимо його середнім значенням для цієї зони:

$$q_k = \lambda_z \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \bar{\lambda}_z \frac{T_z - T_n}{\Delta x}, \quad (3.187)$$

де $\bar{\lambda}_z$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі $\bar{T} = (T_z + T_n)/2$; Δx – відстань від поверхні горіння до площини, на якій досягається температура T_z (температура T_z і відповідний їй склад продуктів згорання знаходяться в результаті термодинамічних розрахунків). При цьому величина Δx знаходиться з рівняння руху сферичної частинки металу радіусом r :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\bar{\rho}_z}{\rho_m} \cdot \frac{\bar{c}_x}{r} (V - \dot{x})^2, \quad (3.188)$$

де $\bar{\rho}_z$ – густина газового потоку при температурі $\bar{T}$; $\bar{c}_x$ – коефіцієнт опору частинки, в кінцевий вираз якого входять параметри газового потоку при температурі $\bar{T}$; V – швидкість газового потоку.

Експериментальним шляхом було встановлено збіг коефіцієнта опору частинок сферичній форми металу, що горять і не горять при значеннях критерію Рейнольдса $Re < 10^3$. Під критерієм Рейнольдса тут розуміється відношення $Re = \frac{2r(V - \dot{x})}{\bar{\nu}_z}$, де $\bar{\nu}_z$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу при температурі $\bar{T}$. Тому у вказаному діапазоні зміни критерію Рейнольдса для коефіцієнта опору частинки металу можна брати його значення для сферичної частинки, що не горить.

Експериментальні дані про швидкість відтоку газоподібних продуктів розкладання показують, що швидкість їх відносного руху в межах зони тепловиділення γ -фази складає $V_n = 1 \dots 10$ м/с. Це, у свою чергу, дає наступний діапазон зміни числа Рейнольдса $0,4 \leq Re \leq 850$ (для $P = 10^5 \dots 10^7$ Па).

У зв'язку з вищевикладеним приймемо для коефіцієнта опору частинки металу наступне його значення для сферичної частинки, що не горить:

$$\bar{c}_x = \pi(0,128 + 12,8/Re), \quad (3.189)$$

яке добре апроксимує експериментальну залежність $\bar{c}_x = f(Re)$ в цікавому для нас діапазоні зміни критерію Рейнольдса.

Підставивши $\bar{c}_x$ з (3.189) у (3.188), отримаємо

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0,15 \frac{\bar{\rho}_z (V - \dot{x})^2}{\rho_m r} + 7,52 \frac{\bar{\rho}_z \bar{\nu}_z (V - \dot{x})}{\rho_m r^2}. \quad (3.190)$$

Враховуючи, що згідно експериментальним даним про швидкість відтоку газоподібних продуктів в межах зони тепловиділення полум'я $V \gg \dot{x}$ та практично не змінюється по її довжині (не більше 3...4% від значення при $T = T_n$), рівняння (3.190) можна переписати у вигляді

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0,15 \frac{\bar{\rho}_z V_n^2}{\rho_m r} + 7,52 \frac{\bar{\rho}_z \bar{\nu}_z V_n}{\rho_m r^2}. \quad (3.191)$$

Проінтегрувавши рівняння (3.191) з врахуванням початкових умов на поверхні горіння (при $t = 0$; $x = 0$, $\dot{x} = u$), знайдемо залежність зсуву частинки від часу:

$$\Delta x = u\tau_z + 0,15 \frac{\bar{\rho}_z V_n^2}{\rho_m} \int_0^{\tau_z} \left[\int_0^t \frac{dt}{r(t)} \right] dt + 7,52 \frac{\bar{\rho}_z \bar{v}_z}{\rho_m} V_n \int_0^{\tau_z} \left[\int_0^t \frac{dt}{r^2(t)} \right] dt, \quad (3.192)$$

де τ_z – час горіння частинки металу при зміні її радіусу від $r_0 = \frac{d_m}{2}$ до

$r_k = \frac{d_k}{2}$ (r_k (d_k) – радіус (діаметр) частинки металу в кінці зони тепловиділення полум'я).

Для знаходження τ_z скористаємося відомим рівнянням:

$$\left| \frac{dr}{dt} \right| = \frac{1}{2\rho_m r} \cdot \left(\frac{\bar{\lambda}_z}{\bar{c}_p} \right) \cdot \bar{Nu} \cdot \ln \bar{\eta}, \quad (3.193)$$

$$\text{де } \bar{\eta} = \frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \left(\frac{\bar{c}_p}{L} \right) \cdot (\bar{T} - T_k)}{\left(1 + \frac{m_{ок}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}}, \quad (3.194)$$

$$\bar{Nu} = 2 \left[1 - 0,08 (2r \cdot V_n / \bar{v}_z)^{2/3} \right], \quad (3.195)$$

$m_{ок}$ – відносна концентрація кисню в газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача та органічних речовин (згідно експериментальним даним по відтоку газоподібних продуктів значення $m_{ок}$ вважається рівною її значенню при повному розкладанні окиснювача та органічних речовин); γ^* – відношення масового потоку кисню до масового потоку пари металу; L , T_k – прихована теплота випаровування та температура кипіння металу; $\bar{\lambda}_z$, $\bar{c}_p$, $\bar{v}_z$ – параметри газового потоку, які беруться при середній температурі $\bar{T} = \frac{T_n + T_z}{2}$. Коефіцієнти $\bar{\lambda}_z$, $\bar{c}_p$,

$\bar{\nu}_z$ можна представити у вигляді ($T_0^* = 293$ К, $P_a = 10^5$ Па та λ_z^0 , c_P^0 , ν_z^0 – значення параметрів при T_0^* та P_a):

$$\bar{\lambda}_z \approx \lambda_z^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right)^{1/2}, \quad (3.196)$$

$$\bar{c}_P \approx c_P^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right), \quad (3.197)$$

$$\bar{\nu}_z \approx \nu_z^0 \left(\frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{P_a}{P} \right), \quad (3.198)$$

Підставляючи вирази (3.194) – (3.198) у (3.193), отримуємо наступне рівняння для швидкості горіння частинки металу

$$\begin{aligned} \left| \frac{dr}{dt} \right| &= \frac{\lambda_z^0}{\rho_m \cdot r \cdot c_P^0} \cdot \left(\frac{2T_0^*}{T_n + T_z} \right)^{1/2} \cdot \\ &\cdot \left[1 - 0,16 \cdot \frac{T_0^*}{T_n + T_z} \cdot \left(\frac{2r \cdot \rho_c \cdot u \cdot l_c \cdot \alpha \cdot T_n}{\nu_z^0 \cdot \rho_z^0 (1 + l_c \cdot \alpha) \cdot T_0^*} \right)^{2/3} \right] \cdot \\ &\cdot \ln \left[\frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \frac{c_P^0}{L} \cdot \frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \cdot \left(\frac{T_n + T_z}{2} - T_\kappa \right)}{\left(1 + \frac{m_{ок}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}} \right]. \end{aligned} \quad (3.199)$$

Проінтегрувавши рівняння (3.199) з врахуванням наступних початкових та кінцевих умов:

$$r|_{t=0} = \frac{d_m}{2}, \quad (3.200)$$

$$r|_{t=\tau_z} = \frac{d_\kappa}{2}, \quad (3.201)$$

отримаємо

$$\tau_z = \frac{3}{4a \cdot b^2} \cdot \left\{ 2 \left[\left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} - \left(\frac{d_\kappa}{2} \right)^{2/3} \right] + b \left[\left(\frac{d_m}{2} \right)^{4/3} - \left(\frac{d_\kappa}{2} \right)^{4/3} \right] - \right.$$

$$-\frac{2}{b} \cdot \ln \left[\frac{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3}}{1 - b \left(\frac{d_k}{2} \right)^{2/3}} \right], \quad (3.202)$$

де a, b мають наступний вигляд:

$$a = \frac{\lambda_z^0}{\rho_m \cdot c_P^0} \cdot \left(\frac{2T_0^*}{T_n + T_z} \right)^{1/2} \cdot \ln \left[\frac{1 + m_{ок} \cdot \left(\frac{H_m}{L} \right) + \frac{c_P^0}{L} \cdot \frac{T_n + T_z}{2T_0^*} \cdot \left(\frac{T_n + T_z}{2} - T_k \right)}{\left(1 + \frac{m_{ок}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок})^{1/\gamma^*}} \right]; \quad (3.203)$$

$$b = 0,16 \cdot \frac{T_0^*}{T_n + T_z} \cdot \left(\frac{2 \cdot \rho_c \cdot u \cdot l_c \cdot \alpha \cdot T_n}{\nu_z^0 \cdot \rho_z^0 (1 + l_c \cdot \alpha) \cdot T_0^*} \right)^{2/3}. \quad (3.204)$$

Величину d_k визначимо через відносний масовий вміст неокисленого металу в продуктах згорання суміші:

$$g_{me}^k = \frac{P_{me}^k}{P_{me}^0 + P_{ок}} = \frac{P_{me}^k}{(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot P_{me}^0}, \quad (3.205)$$

де P_{me}^k – масовий вміст неокисленого металевго пального в продуктах згорання; $P_{me}^0, P_{ок}$ – масовий вміст у вихідної суміші відповідно металевго пального та окиснювача.

Далі (3.205) можна переписати у вигляді

$$g_{me}^k = \frac{1}{1 + l_c \cdot \alpha} \cdot \left(\frac{d_k}{d_m} \right)^3, \quad (3.206)$$

Звідси

$$d_k = d_m \left[(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot g_{me}^k \right]^{1/3}. \quad (3.207)$$

Підставляючи (3.207) у (3.202), остаточно, отримуємо наступний вираз для τ_z :

$$\tau_z = \frac{3}{4a \cdot b^2} \cdot \left\{ 2 \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} \left[1 - (1 + l_c \cdot \alpha)^{2/9} (g_{me}^\kappa)^{2/9} \right] + b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{4/3} \left[1 - (1 + l_c \cdot \alpha)^{4/9} (g_{me}^\kappa)^{4/9} \right] - \right. \\ \left. - \frac{2}{b} \cdot \ln \left[\frac{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3}}{1 - b \left(\frac{d_m}{2} \right)^{2/3} \cdot (1 + l_c \cdot \alpha)^{2/9} (g_{me}^\kappa)^{2/9}} \right] \right\}. \quad (3.208)$$

Проведені розрахунки по формулам (3.187), (3.192), (3.207) та (3.208) з залученням усіх необхідних даних по сумішам та їх компонентам показують, що тепловий потік q_k найбільш сильно залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача та дисперсності металевого пального (рис. 3.55, 3.56).

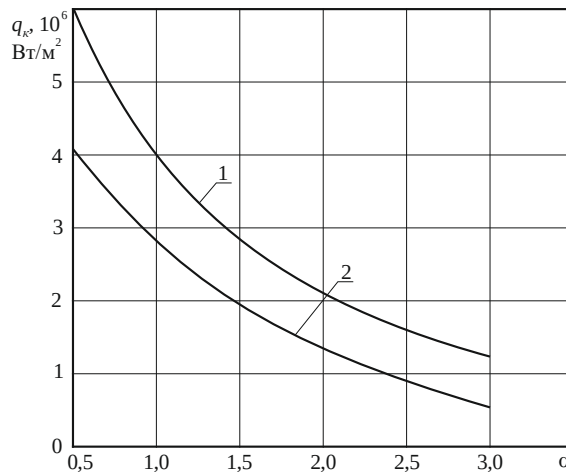


Рисунок 3.55 – Залежність величини теплового потоку q_k від коефіцієнта надлишку окиснювача ($\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $d_m = 74,5$ мкм; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF; 2 – суміш Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂.

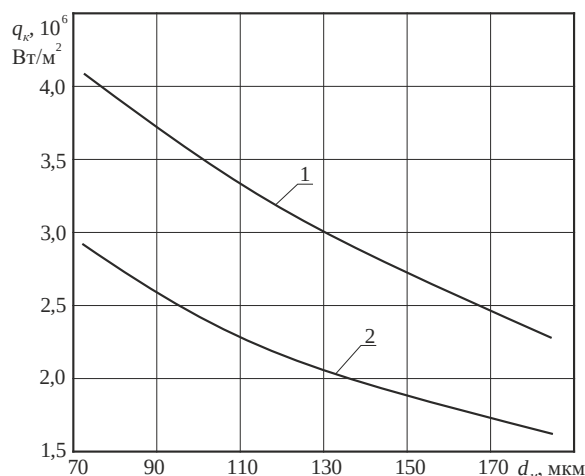


Рисунок 3.57 – Залежність величини теплового потоку q_k від дисперсності металевого пального ($\alpha = 1,0$; $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – суміш Mg + NaNO₃ + парафін + NaF; 2 – суміш Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂.

Визначення критичних діапазонів зміни швидкості горіння сумішей та їх технологічних параметрів в залежності від параметрів зовнішніх термічних дій. Наведені вище рівняння (3.185) – (3.187), (3.192), (3.203), (3.204), (3.207), (3.208) дозволяють розраховувати швидкість горіння розглядуваних сумішей u , температуру їх поверхні горіння T_n , а також швидкість горіння диспергованих частинок металевого пального в продуктах розкладання цих сумішей $\left| \frac{dr}{dt} \right|$, часи їх згорання у зоні тепловиділення полум'я τ_z , ступінь їх вигорання в цій зоні $\frac{d_k}{d_m}$, протяжність цієї зони Δx та тепловий потік з зони тепловиділення полум'я q_k . З використанням необхідних значень фізико-хімічних параметрів сумішей та їх компонентів на ПК з використанням стандартного програмного забезпечення по вказаним вище рівнянням було проведено розрахунки залежностей швидкості горіння від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача та відносного вмісту добавок органічних та неорганічних речовин), а також основних параметрів зовнішніх термодій (температури нагріву, зовнішнього тиску) (рис. 3.57 – 3.64). З результатів зіставлення

розрахункових залежностей з отриманими експериментальними даними впливає, що між ними спостерігається повний якісний збіг, що відповідає запропонованому вище механізму горіння сумішей. Що стосується кількісних відмінностей між розрахунком та експериментом, то вони не перевищують 8...12 %.

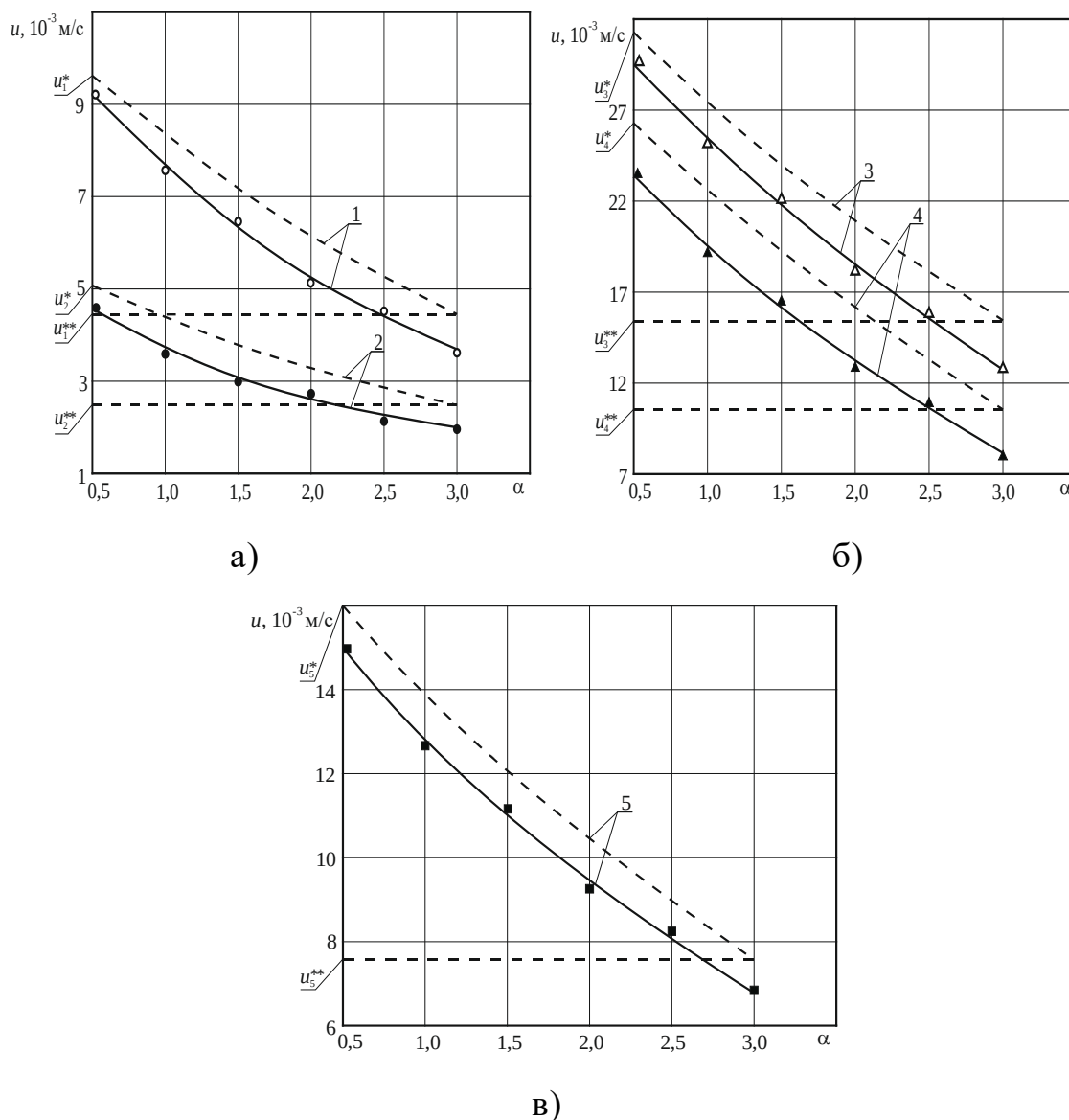
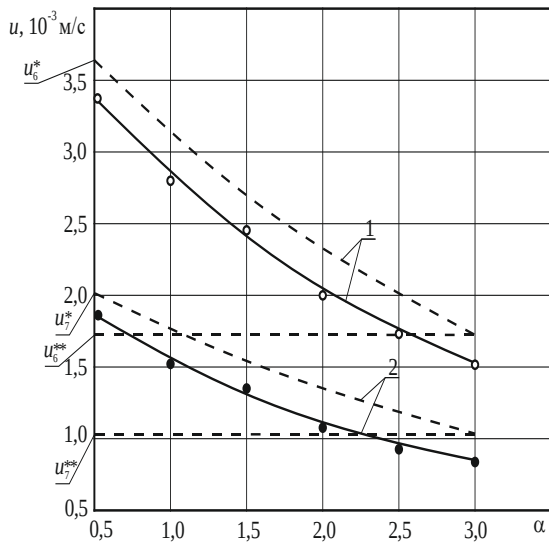
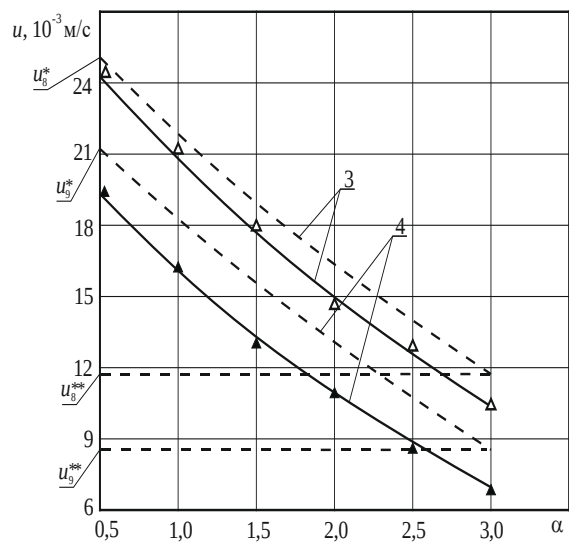


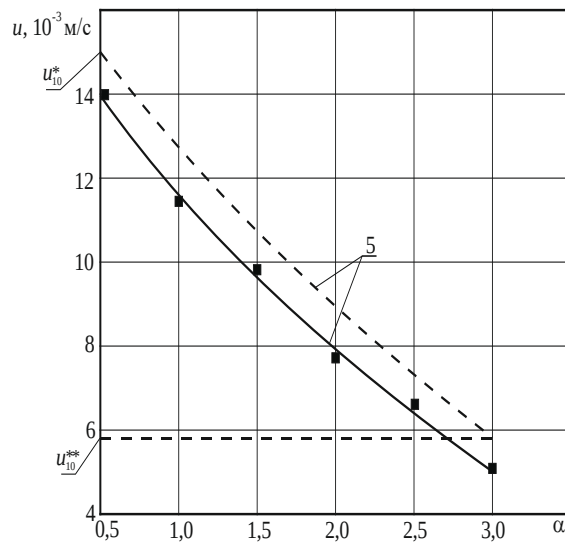
Рисунок 3.57 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок при нормальних зовнішніх умовах ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95...0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{1,5}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \blacksquare$ – експериментальні дані.



а)

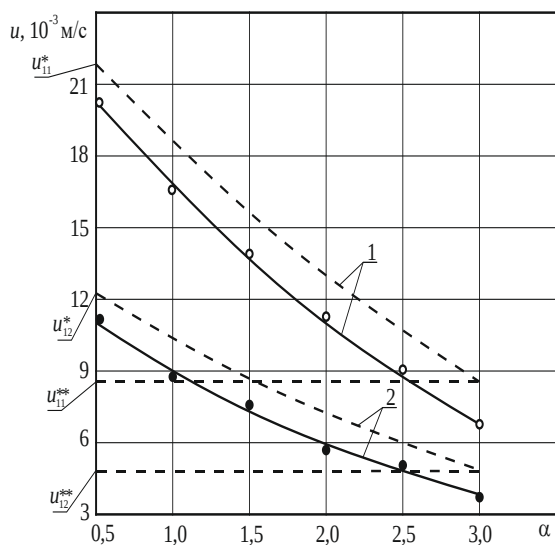


б)

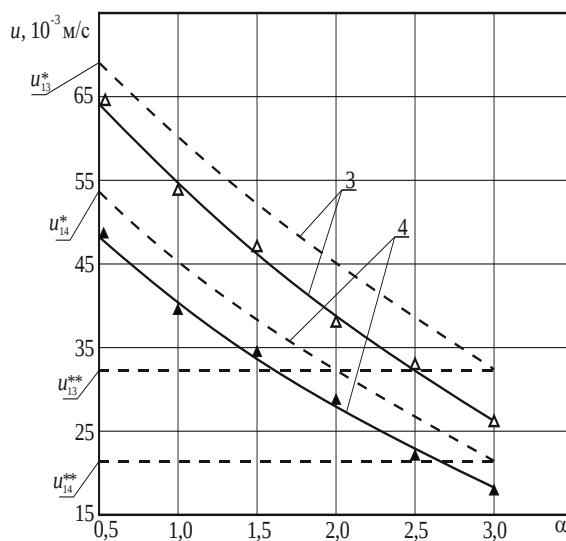


в)

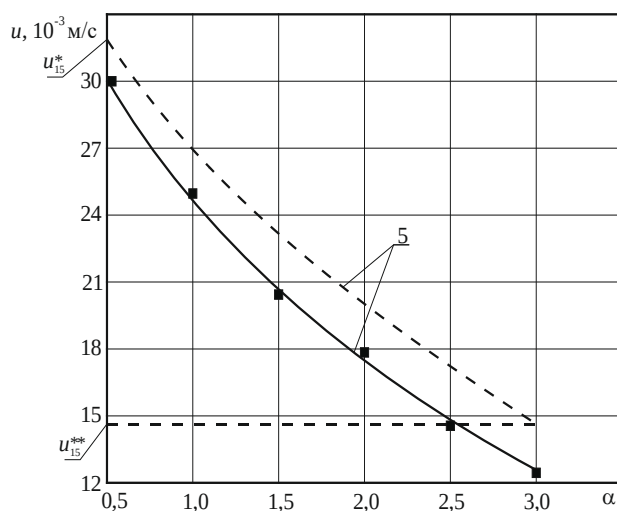
Рисунок 3.58 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок при нормальних зовнішніх умовах ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{6,10}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.



а)

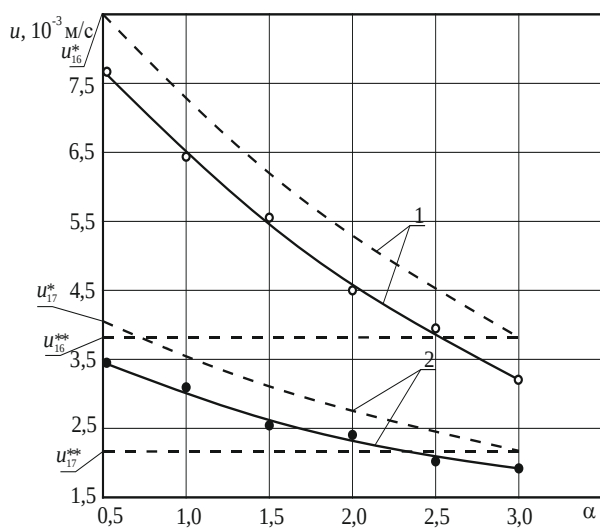


б)

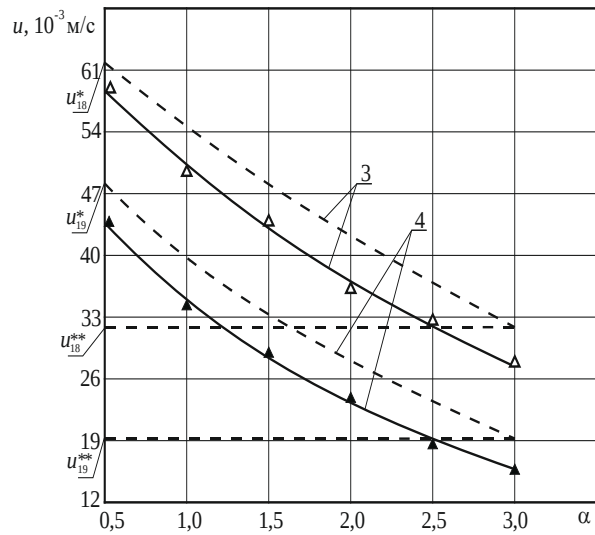


в)

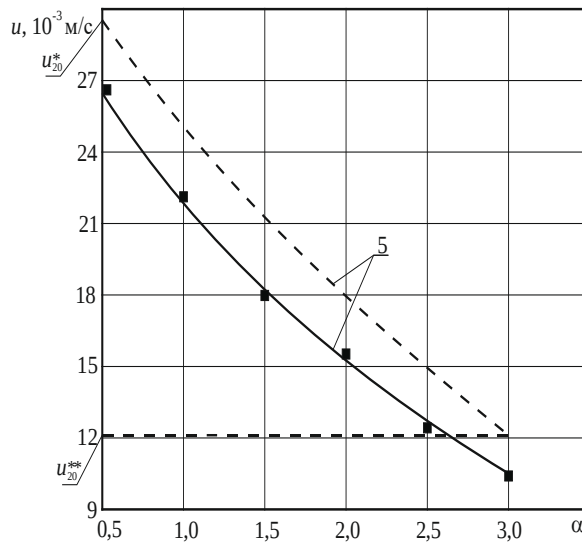
Рисунок 3.59 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{11,15}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.



а)

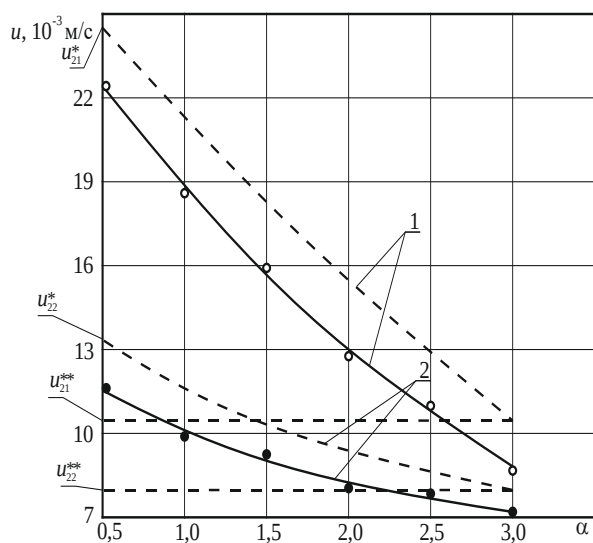


б)

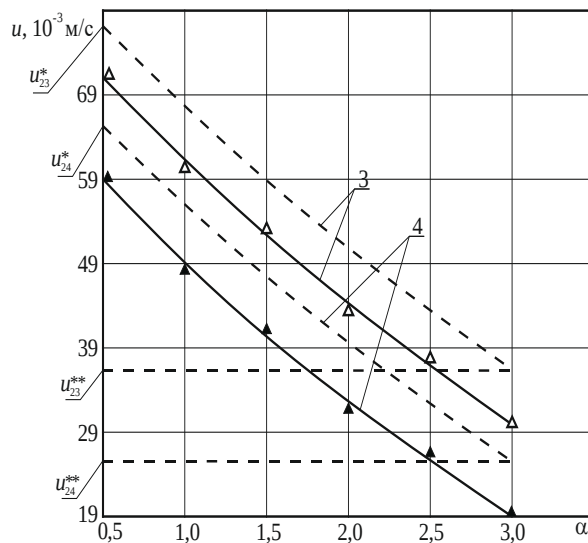


в)

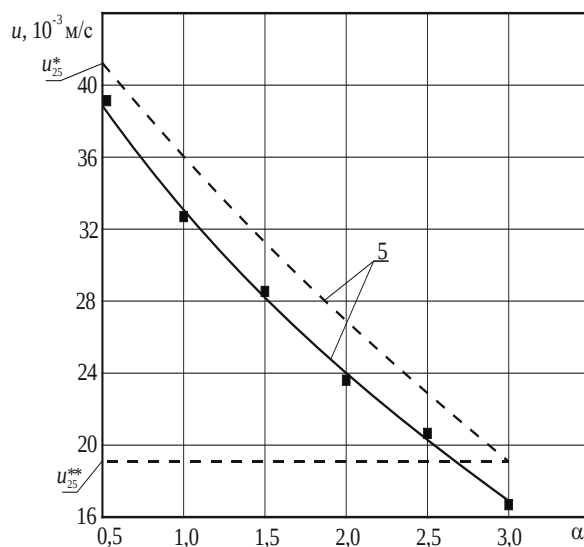
Рисунок 3.60 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^5$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = 16, 20$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.



а)

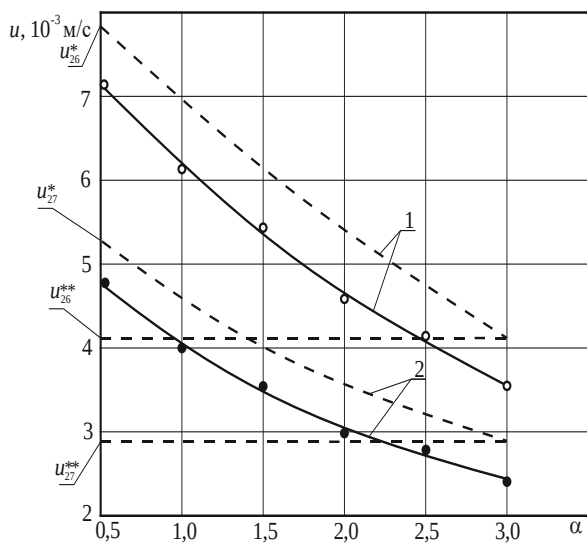


б)

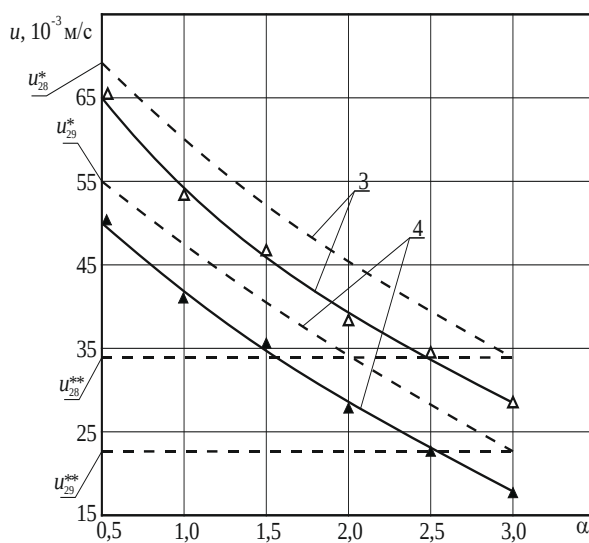


в)

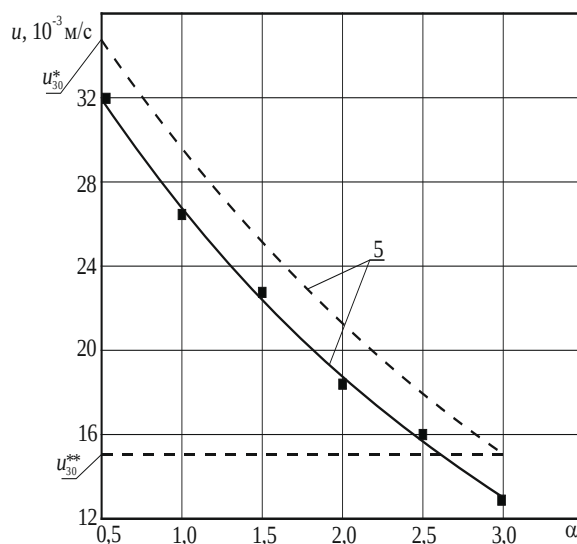
Рисунок 3.61 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_Y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = \overline{21,25}$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.



а)

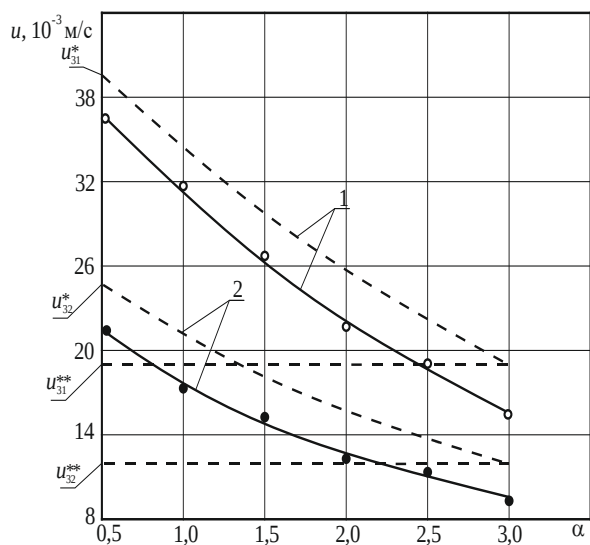


б)

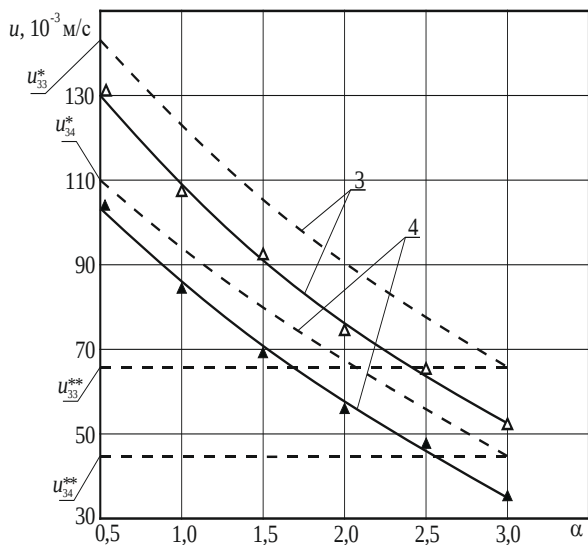


в)

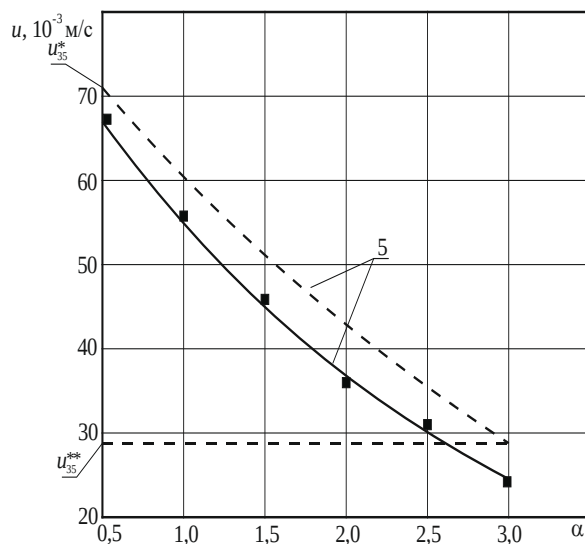
Рисунок 3.62 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = 26, 30$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.



а)



б)



в)

Рисунок 3.63 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\varepsilon_\phi = 0$; 1 – $\varepsilon_n = 0,05$; 2 – $\varepsilon_n = 0,2$; б) – $\varepsilon_n = 0$; 3 – $\varepsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\varepsilon_n = 0,05$; в) – $\varepsilon_\phi \neq 0$ та $\varepsilon_n \neq 0$; 5 – $\varepsilon_n = 0,2$; $\varepsilon_\phi = 0,1$; – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = 31, 35$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

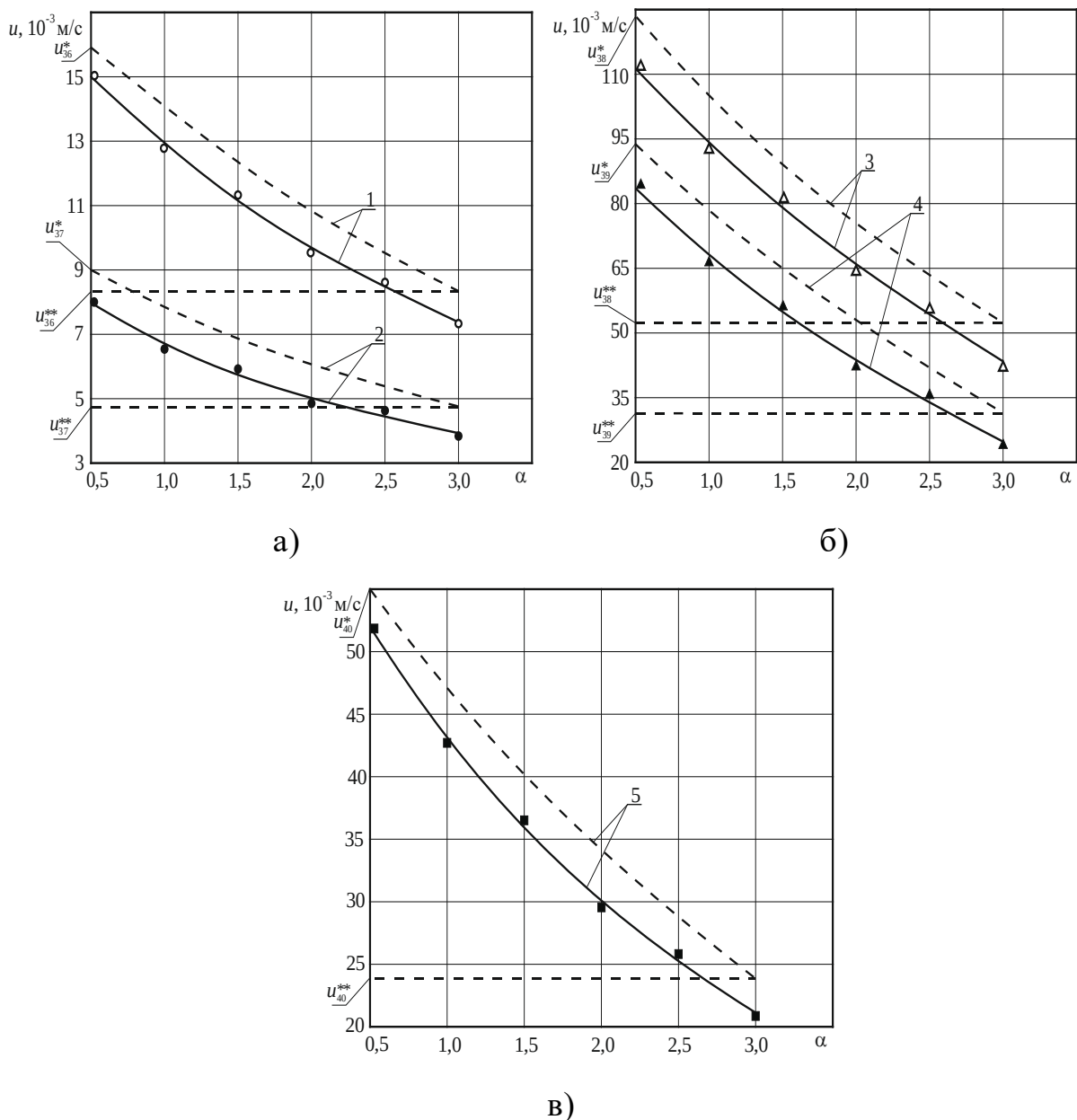


Рисунок 3.64 – Залежності швидкості горіння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{стеарин} + \text{BaF}_2$ від коефіцієнту надлишку окиснювача для різних значень величин добавок в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків ($d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_V = 0,95 \dots 0,96$; $T_0 = 800$ К; $P = 10^7$ Па): а) – $\epsilon_\phi = 0$; 1 – $\epsilon_n = 0,05$; 2 – $\epsilon_n = 0,2$; б) – $\epsilon_n = 0$; 3 – $\epsilon_\phi = 0,1$; 4 – $\epsilon_n = 0,05$; в) – $\epsilon_\phi \neq 0$ та $\epsilon_n \neq 0$; 5 – $\epsilon_n = 0,2$; $\epsilon_\phi = 0,1$; – – – – розрахункова крива; u_i^* та u_i^{**} ($i = 36, 40$) – критичні значення швидкості горіння сумішей; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$ – експериментальні дані.

Крім цього, в результаті проведених розрахунків було встановлено наступні критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей та технологічних параметрів (як приклад розглядались дрібнодисперсні порошки Mg з $d_m = 74,5$ мкм, як найбільш реакційноздатні у активних

газоподібних продуктах розкладання []; при цьому як показали результати розрахунків, у випадку крупнодисперсних порошків Mg (з $d_m = 182...306$ мкм) розглядувані суміші стають вже менш чутливими до зовнішніх термічних дій), перевищення яких призводить до нестабільного вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термодій (табл. 3.7, 3.8):

$$\varepsilon_{ni}^{**} \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon_{ni}^*, \varepsilon_{\phi i}^{**} \leq \varepsilon_{\phi} \leq \varepsilon_{\phi i}^*, u_i^{**} \leq u_i \leq u_i^*, i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.209)$$

Таким чином, розроблені математичні моделі горіння сумішей метал + нітратовмісний окиснювач + добавки органічної та неорганічної речовини за допомогою стандартного програмного забезпечення дозволяють на стадії проектування та подальших стендових випробувань виробів прогнозувати з точністю 8...12 % вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (для широкого діапазону зміни співвідношень компонентів та їх дисперсності) на швидкість горіння сумішей (часу дії виробів, споряджених зразками сумішей), а також критичні режими стійкого розповсюдження горіння в умовах термічного впливу. Це дає можливість прогнозувати різні пожежонебезпечні ситуації, що виникають в умовах різних зовнішніх термодій на поверхню металевих корпусів виробів.

Таблиця 3.7 – Діапазони зміни критичних параметрів u_i^* та u_i^{**} (10^{-3} м/с), ε_{ni}^* , ε_{ni}^{**} , $\varepsilon_{\phi i}^*$ та $\varepsilon_{\phi i}^{**}$ для сумішей Mg + NaNO₃ + парафін + NaF та Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂ при нормальних зовнішніх умовах ($\alpha = 0,5...3,0$; $d_m = 74,5$ мкм; $d_{ок} = 106$ мкм; $K_y = 0,95...0,96$; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па), $i = \overline{1,10}$.

Суміш Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	Суміш Mg + NaNO ₃ + стеарин + BaF ₂
$u_1^* > 9,6$ та $u_1^{**} < 4,7$ при $\varepsilon_{\phi 1}^* = 0$; $\varepsilon_{n1}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n1}^{**} > 0,05$	$u_6^* > 3,7$ та $u_6^{**} < 1,6$ при $\varepsilon_{\phi 6}^* = 0$; $\varepsilon_{n6}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n6}^{**} > 0,05$
$u_2^* > 5,1$ та $u_2^{**} < 2,5$ при $\varepsilon_{\phi 2}^* = 0$; $\varepsilon_{n2}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n2}^{**} > 0,2$	$u_7^* > 2,1$ та $u_7^{**} < 1,2$ при $\varepsilon_{\phi 7}^* = 0$; $\varepsilon_{n7}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n7}^{**} > 0,05$

$u_3^* > 31,4$ та $u_3^{**} < 16,3$ при $\varepsilon_{n3}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 3}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 3}^{**} < 0,1$	$u_8^* > 25,4$ та $u_8^{**} < 11,9$ при $\varepsilon_{\phi 8}^* = 0$; $\varepsilon_{n8}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n8}^{**} > 0,05$
$u_4^* > 26,1$ та $u_4^{**} < 11,5$ при $\varepsilon_{n4}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 4}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 4}^{**} < 0,05$	$u_9^* > 21,1$ та $u_9^{**} < 8,8$ при $\varepsilon_{\phi 9}^* = 0$; $\varepsilon_{n9}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n9}^{**} > 0,05$
$u_5^* > 16,1$ при $\varepsilon_{n5}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 5}^* > 0,1$; $u_5^{**} < 7,7$ при $\varepsilon_{n5}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 5}^{**} < 0,1$	$u_{10}^* > 15,3$ при $\varepsilon_{n10}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 10}^* > 0,1$; $u_{10}^{**} < 5,9$ при $\varepsilon_{n10}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 10}^{**} < 0,1$

Таблиця 3.8 – Діапазони зміни критичних параметрів u_i^* та u_i^{**} (10^{-3} м/с), ε_{ni}^* , ε_{ni}^{**} , $\varepsilon_{\phi i}^*$ та $\varepsilon_{\phi i}^{**}$ для сумішей Mg + NaNO₃ + парафін + NaF та Mg + NaNO₃ + стеарин + BaF₂ в умовах зовнішніх термічних впливів

Суміш Mg + NaNO ₃ + парафін + NaF	Суміш Mg + NaNO ₃ + стеарин + BaF ₂
При $T_0 = 800$ К, $P = 10^5$ Па	
$u_{11}^* > 22,3$ та $u_{11}^{**} < 8,4$ при $\varepsilon_{\phi 11}^* = 0$; $\varepsilon_{n11}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n11}^{**} > 0,05$	$u_{16}^* > 8,4$ та $u_{16}^{**} < 3,7$ при $\varepsilon_{\phi 16}^* = 0$; $\varepsilon_{n16}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n16}^{**} > 0,05$
$u_{12}^* > 12,1$ та $u_{12}^{**} < 4,5$ при $\varepsilon_{\phi 12}^* = 0$; $\varepsilon_{n12}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n12}^{**} > 0,2$	$u_{17}^* > 4,1$ та $u_{17}^{**} < 2,2$ при $\varepsilon_{\phi 17}^* = 0$; $\varepsilon_{n17}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n17}^{**} > 0,05$
$u_{13}^* > 70,2$ та $u_{13}^{**} < 33,5$ при $\varepsilon_{n13}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 13}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 13}^{**} < 0,1$	$u_{18}^* > 62,0$ та $u_{18}^{**} < 11,9$ при $\varepsilon_{\phi 18}^* = 0$; $\varepsilon_{n18}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n18}^{**} > 0,05$
$u_{14}^* > 54,1$ та $u_{14}^{**} < 22,3$ при $\varepsilon_{n14}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 14}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 14}^{**} < 0,05$	$u_{19}^* > 48,1$ та $u_{19}^{**} < 19,2$ при $\varepsilon_{\phi 19}^* = 0$; $\varepsilon_{n19}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n19}^{**} > 0,05$
$u_{15}^* > 52,6$ при $\varepsilon_{n15}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 15}^* > 0,1$; $u_{15}^{**} < 14,7$ при $\varepsilon_{n15}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 15}^{**} < 0,1$	$u_{20}^* > 29,3$ при $\varepsilon_{n20}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 20}^* > 0,1$; $u_{20}^{**} < 10,1$ при $\varepsilon_{n20}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 20}^{**} < 0,1$
При $T_0 = 293$ К, $P = 10^7$ Па	
$u_{21}^* > 21,3$ та $u_{21}^{**} < 10,8$ при $\varepsilon_{\phi 21}^* = 0$; $\varepsilon_{n21}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n21}^{**} > 0,05$	$u_{26}^* > 7,8$ та $u_{26}^{**} < 4,1$ при $\varepsilon_{\phi 26}^* = 0$; $\varepsilon_{n26}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n26}^{**} > 0,05$
$u_{22}^* > 13,1$ та $u_{22}^{**} < 7,9$ при $\varepsilon_{\phi 22}^* = 0$; $\varepsilon_{n22}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n22}^{**} > 0,2$	$u_{27}^* > 5,3$ та $u_{27}^{**} < 2,9$ при $\varepsilon_{\phi 27}^* = 0$; $\varepsilon_{n27}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n27}^{**} > 0,05$
$u_{23}^* > 78,7$ та $u_{23}^{**} < 38,4$ при $\varepsilon_{n23}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 23}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi 23}^{**} < 0,1$	$u_{28}^* > 70,2$ та $u_{28}^{**} < 34,9$ при $\varepsilon_{\phi 28}^* = 0$; $\varepsilon_{n28}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n28}^{**} > 0,05$
$u_{24}^* > 67,9$ та $u_{24}^{**} < 27,8$ при $\varepsilon_{n24}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi 24}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi 24}^{**} < 0,05$	$u_{29}^* > 55,1$ та $u_{29}^{**} < 24,5$ при $\varepsilon_{\phi 29}^* = 0$; $\varepsilon_{n29}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n29}^{**} > 0,05$
$u_{25}^* > 43,2$ при $\varepsilon_{n25}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 25}^* > 0,1$; $u_{25}^{**} < 19,1$ при $\varepsilon_{n25}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 25}^{**} < 0,1$	$u_{30}^* > 35,7$ при $\varepsilon_{n30}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 30}^* > 0,1$; $u_{30}^{**} < 15,4$ при $\varepsilon_{n30}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi 30}^{**} < 0,1$
При $T_0 = 800$ К, $P = 10^7$ Па	
$u_{31}^* > 39,7$ та $u_{31}^{**} < 19,6$ при $\varepsilon_{\phi 31}^* = 0$; $\varepsilon_{n31}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n31}^{**} > 0,05$	$u_{36}^* > 14,1$ та $u_{36}^{**} < 8,4$ при $\varepsilon_{\phi 36}^* = 0$; $\varepsilon_{n36}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n36}^{**} > 0,05$
$u_{32}^* > 25,9$ та $u_{32}^{**} < 12,8$ при $\varepsilon_{\phi 32}^* = 0$;	$u_{37}^* > 9,2$ та $u_{37}^{**} < 4,9$ при $\varepsilon_{\phi 37}^* = 0$;

$\varepsilon_{n32}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{n32}^{**} > 0,2$	$\varepsilon_{n37}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n37}^{**} > 0,05$
$u_{33}^* > 138,7$ та $u_{33}^{**} < 69,8$ при $\varepsilon_{n33}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi33}^* > 0,1$ та $\varepsilon_{\phi33}^{**} < 0,1$	$u_{38}^* > 124,7$ та $u_{38}^{**} < 51,3$ при $\varepsilon_{\phi38}^* = 0$; $\varepsilon_{n38}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n38}^{**} > 0,05$
$u_{34}^* > 110,2$ та $u_{34}^{**} < 45,8$ при $\varepsilon_{n34}^* = 0$; $\varepsilon_{\phi34}^* > 0,05$ та $\varepsilon_{\phi34}^{**} < 0,05$	$u_{39}^* > 94,9$ та $u_{39}^{**} < 34,7$ при $\varepsilon_{\phi39}^* = 0$; $\varepsilon_{n39}^* < 0,05$ та $\varepsilon_{n39}^{**} > 0,05$
$u_{35}^* > 70,3$ при $\varepsilon_{n35}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi35}^* > 0,1$; $u_{35}^{**} < 29,2$ при $\varepsilon_{n35}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi35}^{**} < 0,1$	$u_{40}^* > 55,1$ при $\varepsilon_{n40}^* < 0,2$ та $\varepsilon_{\phi40}^* > 0,1$; $u_{40}^{**} < 24,4$ при $\varepsilon_{n40}^{**} > 0,2$ та $\varepsilon_{\phi40}^{**} < 0,1$

Результати розрахунків температури продуктів згорання розглядуваних сумішей (T_e , К) та відносного вмісту в них високотемпературного конденсату (g_k) та неокисленого металу (g_{Me}^*) представлені в табл. 3.9 – 3.11 та на рис. 3.65 – 3.85. При цьому розглядаються наступні загальні закономірності впливу коефіцієнта надлишку окислювача в суміші (α), відносного вмісту добавки органічної речовини (ε) та зовнішнього тиску (P , Па) на вказані термодинамічні параметри для різної природи металічного пального, окислювача та органічної речовини.

Температура продуктів згорання. З результатів розрахунків (табл. 3.9, рис. 3.65 – 3.74) випливає, що для усіх сумішей залежність $T_e(\alpha)$ має максимум $T_{e\max}$, який знаходиться поблизу $\alpha = 1,0$. Збільшення зовнішнього тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить тільки до зростання температури горіння; при цьому положення максимуму на кривій $T_e(\alpha)$ не змінюється. Вплив добавки органічної речовини незалежно від її природи призводить тільки до зменшення величини T_e без зміни характеру залежності $T_e(\alpha)$.

Відносний вміст високотемпературного конденсату. З даних розрахунків (табл. 3.10, рис. 3.75 – 3.79) видно, що залежності $g_k(\alpha)$ для кожної суміші мають складний характер з мінімумами та максимумами. При цьому збільшення зовнішнього тиску в діапазоні $10^5 \dots 10^7$ Па, на відміну від залежності $T_e(\alpha)$, призводить не тільки до зростання величини g_k (наприклад, змінюються положення мінімумів та максимумів на

кривих $g_k(\alpha)$). Зростання величини добавки органічної речовини у суміші призводить до зменшення величини g_k для усього досліджуваного діапазону зміни зовнішнього тиску.

Відносний вміст неокисленого металу. Результати розрахунків (табл. 3.11, рис. 3.80 – 3.85) показують, що із збільшенням коефіцієнта надлишку окислювача α величина g_{Me}^k різко зменшується та при певних значеннях $\alpha > \alpha^*$ стає малою; при цьому в залежності від конкретної суміші значення α^* змінюються в діапазоні 0,40...0,85 для тисків $P = 10^5...10^7$ Па. Крім того, зростання зовнішнього тиску також призводить до збільшення величини g_{Me}^k , а зростання величини добавки органічної речовини в суміші – до зменшення значень g_{Me}^k .

Адекватність результатів проведених термодинамічних розрахунків отриманим експериментальним даним (використовувалися вказані вище методи термопарних досліджень піротехнічних полум'їв та методи їх зондування для відбору та рентгенофазного аналізу конденсованих продуктів згорання) перевірялася на найбільш широко використовуваних у піротехніці двохкомпонентних сумішах металічних пальних з нітратовмісними окислювачами (див. табл. 3.9 – 3.11, рис. 3.65 – 3.70, 3.75, 3.80, 3.81). Їх зіставлення показало, що відмінність між ними не перевищує 8...12 % замість 20...30 % для методик, що не враховують фазову нерівноважність продуктів згорання.

Далі будуть докладно проаналізовані результати термодинамічних розрахунків тих параметрів, які безпосередньо визначають пожежну небезпеку розглядуваних сумішей при їх передчасному спалахуванні в умовах можливих зовнішніх термовпливів. Більш повні результати термодинамічних розрахунків для розглядуваних сумішей представлені у додатку.

Таблиця 3.9 – Зіставлення розрахункових та експериментальних даних по температурі (T_z , К) продуктів згорання двохкомпонентних високометалізованих піротехнічних сумішей

Піротехнічна суміш, $\alpha = 0,5$	$P, 10^5$ Па	T_z, K	
		Розрахунок	Експеримент
Al + NaNO ₃	1	2820	2610
	100	3760	3490
Mg + NaNO ₃	1	2330	2220
	100	3140	2870
Zr + NaNO ₃	1	3250	3050
	100	4150	3820
Ti + NaNO ₃	1	2250	2110
	100	2960	2690
Al + Sr(NO ₃) ₂	1	3050	2830
	100	3840	3580
Al + Ba(NO ₃) ₂	1	2670	2470
	100	3510	3290
Al + KNO ₃	1	2530	2380
	100	3070	2790
Mg + KNO ₃	1	1970	1850
	100	2320	2170
Mg + Sr(NO ₃) ₂	1	1780	1510
	100	2180	2040
Mg + Ba(NO ₃) ₂	1	1690	1570
	100	2015	1860
Zr + Sr(NO ₃) ₂	1	3970	3660
	100	4480	4010
Zr + Ba(NO ₃) ₂	1	3860	3620
	100	4120	3470
Zr + KNO ₃	1	3740	3520
	100	3990	3660
Ti + Sr(NO ₃) ₂	1	2780	2530
	100	3280	2970
Ti + Ba(NO ₃) ₂	1	2610	2180
	100	2990	2680
Ti + KNO ₃	1	1970	1750
	100	2710	2380

Таблиця 3.10 – Зіставлення розрахункових (g_k^p) та експериментальних (g_k^e) даних по відносному вмісту (g_k) високотемпературного конденсату в продуктах згорання двохкомпонентних високометалізованих піротехнічних сумішей

g_{κ}	$P, 10^5$ Па	α					
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Al + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,34	0,58	0,56	—	—	—
	100	0,55	0,73	0,62	—	—	—
g_{κ}^e	1	0,30	0,53	0,51	—	—	—
	100	0,49	0,66	0,57	—	—	—

Mg + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,43	0,46	0,52	0,48	0,41	0,36
	100	0,54	0,68	0,59	0,53	0,48	0,42
g_{κ}^e	1	0,36	0,42	0,48	0,40	0,37	0,32
	100	0,45	0,62	0,54	0,44	0,42	0,38
Zr + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,73	0,61	0,64	0,62	0,60	0,58
	100	0,79	0,77	0,75	0,73	0,68	0,63
g_{κ}^e	1	0,61	0,55	0,59	0,52	0,50	0,48
	100	0,65	0,70	0,68	0,61	0,57	0,54
Ti + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,25	0,38	0,43	–	–	–
	100	0,38	0,69	0,49	–	–	–
g_{κ}^e	1	0,21	0,35	0,39	–	–	–
	100	0,32	0,63	0,44	–	–	–

Примітка: Для сумішей Al + NaNO₃ та Ti + NaNO₃ при $\alpha > 1,5$ значення $g_{\kappa} \leq 10^{-3}$, тобто з достатньою точністю можна прийняти $g_{\kappa} \approx 0$.

Таблиця 3.11 – Зіставлення розрахункових (g_{Me}^p) та експериментальних (g_{Me}^e) даних по відносному вмісту (g_{Me}) високотемпературного неокисленого металу в продуктах згорання двокомпонентних високометалізованих піротехнічних сумішей

g_{κ}	$P, 10^5$ Па	α								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85
Al + NaNO ₃										
g_{Me}^p	1	—	0,43	0,16	—	—	—	—	—	—
	100	—	0,76	0,19	0,08	—	—	—	—	—
g_{Me}^e	1	—	0,38	0,14	—	—	—	—	—	—
	100	—	0,69	0,16	—	—	—	—	—	—
Mg + NaNO ₃										
g_{Me}^p	1	0,73	0,28	0,12	0,06	—	0,36	—	—	—
	100	0,84	0,50	0,21	0,09	0,04	0,42	—	—	—
g_{Me}^e	1	0,64	0,21	0,08	—	—	0,32	—	—	—
	100	0,78	0,41	0,14	—	—	0,38	—	—	—
Zr + NaNO ₃										
g_{Me}^p	1	—	0,63	0,57	0,42	0,29	0,19	0,16	0,11	0,07
	100	—	0,68	0,61	0,50	0,36	0,23	0,19	0,14	0,09
g_{Me}^e	1	—	0,57	—	0,37	—	0,17	0,14	—	—
	100	—	0,61	—	0,46	—	0,19	0,16	—	—
Ti + NaNO ₃										
g_{Me}^p	1	—	—	0,48	0,12	0,06	—	—	—	—
	100	—	—	0,53	0,20	0,11	0,05	—	—	—
g_{Me}^e	1	—	—	0,42	0,10	—	—	—	—	—
	100	—	—	0,48	0,17	—	—	—	—	—

Примітка: Для сумішей Al + NaNO₃ при $\alpha > 0,4$; Mg + NaNO₃ при $\alpha > 0,5$; Zr + NaNO₃ при $\alpha > 0,85$; Ti + NaNO₃ при $\alpha > 0,6$ – $g_{Me} \leq 10^{-3}$, тобто з достатньою точністю можна прийняти $g_{Me} \approx 0$.

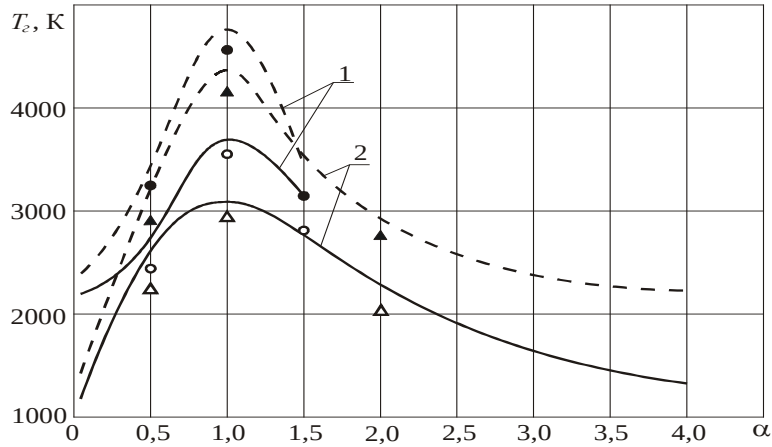


Рисунок 3.65 – Залежність температури продуктів згорання сумішей алюмінію з нітратом натрію (1) та магнію з нітратом натрію (2) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— – $P = 10^5$ Па; – – – – – – – – – – $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Al + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Mg + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

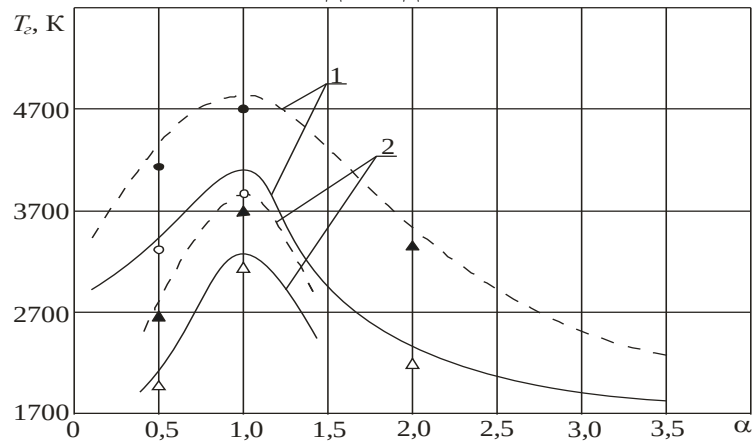


Рисунок 3.66 – Залежність температури продуктів згорання сумішей цирконію з нітратом натрію (1) та титану з нітратом натрію (2) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— – $P = 10^5$ Па; – – – – – – – – – – $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Zr + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Ti + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

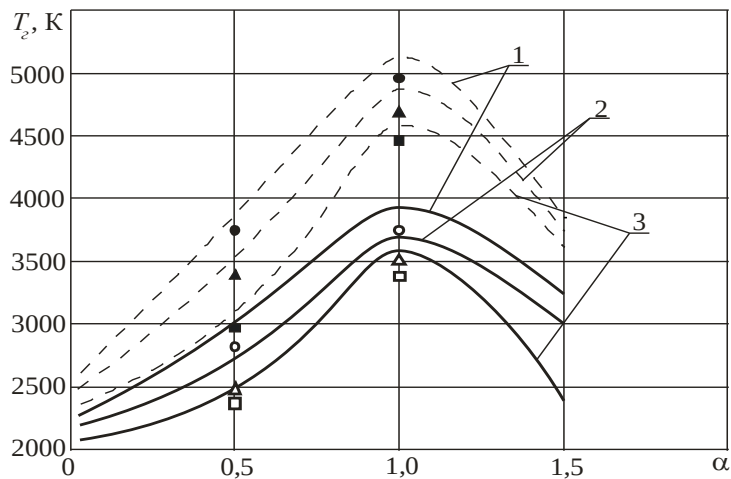


Рисунок 3.67 – Залежність температури продуктів згорання сумішей алюмінію з нітратом стронцію (1), нітратом барію (2) та нітратом калію (3) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— – $P = 10^5$ Па; - - - - - – $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Al + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Al + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; □, ■ – експериментальні дані для суміші Al + KNO_3 і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

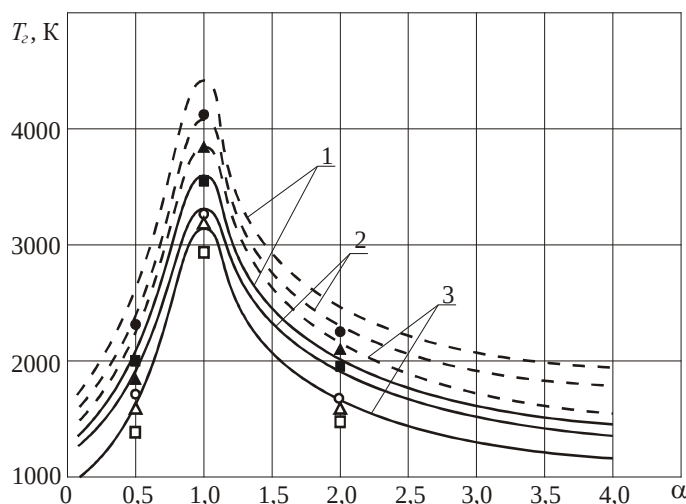


Рисунок 3.68 – Залежність температури продуктів згорання сумішей магнію з нітратом калію (1), нітратом стронцію (2) та нітратом барію (3) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— – $P = 10^5$ Па; - - - - - – $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Mg + KNO_3 і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Mg + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; □, ■ – експериментальні дані для суміші Mg + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

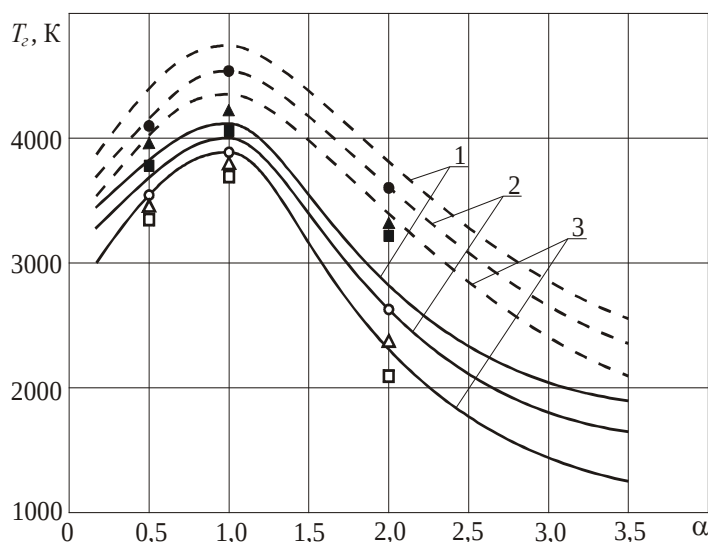


Рисунок 3.69 – Залежність температури продуктів згорання сумішей цирконію з нітратом стронцію (1), нітратом барію (2) та нітратом калію (3) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— – $P = 10^5$ Па; - - - - - – $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Zr + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Zr + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

Па відповідно; $\square$, $\blacksquare$ – експериментальні дані для суміші $\text{Zr} + \text{KNO}_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

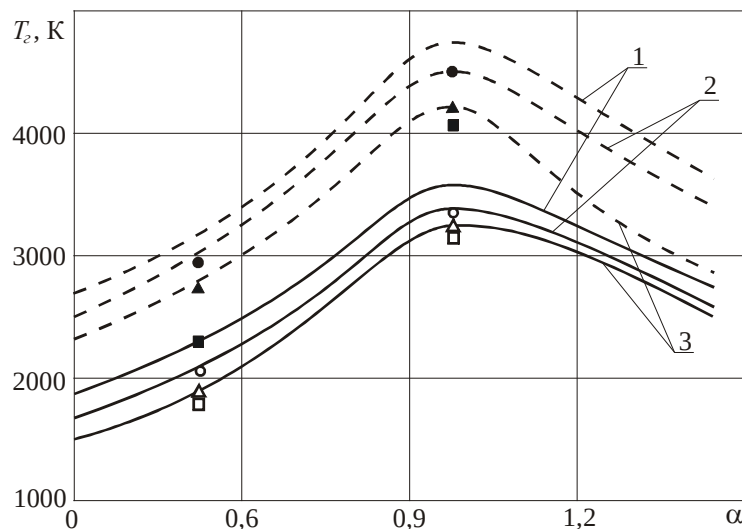


Рисунок 3.70 – Залежність температури продуктів згорання сумішей титану з нітратом стронцію (1), нітратом барію (2) та нітратом калію (3) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— $P = 10^5$ Па; - - - - - $P = 10^7$ Па; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані для суміші $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; $\square$, $\blacksquare$ – експериментальні дані для суміші $\text{Ti} + \text{KNO}_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

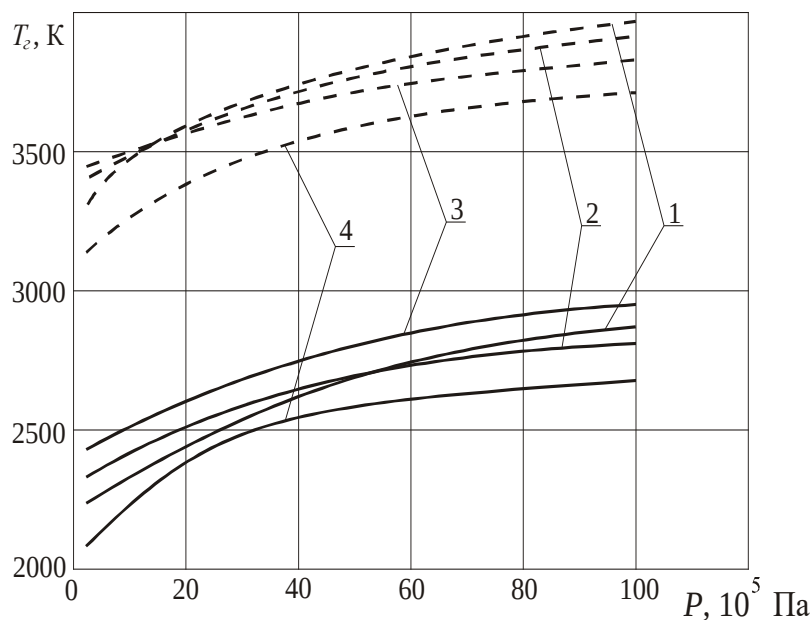


Рисунок 3.71 – Вплив добавок нафталіну (1), стеарину (2), антрацену (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): ————— $\epsilon = 0,20$; - - - - - $\epsilon = 0,05$.

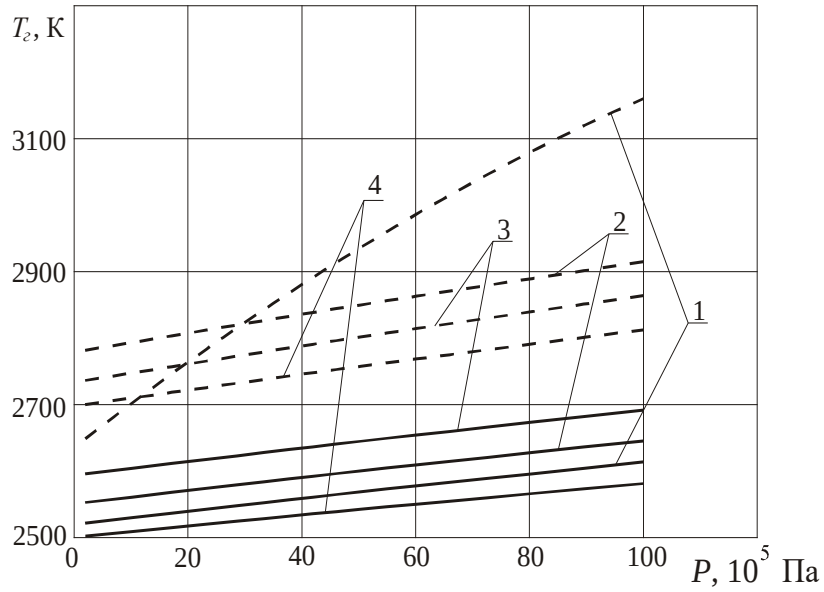


Рисунок 3.72 – Вплив добавок парафіну (1), нафталіну (2), стеарину (3) та антрацену (4) на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

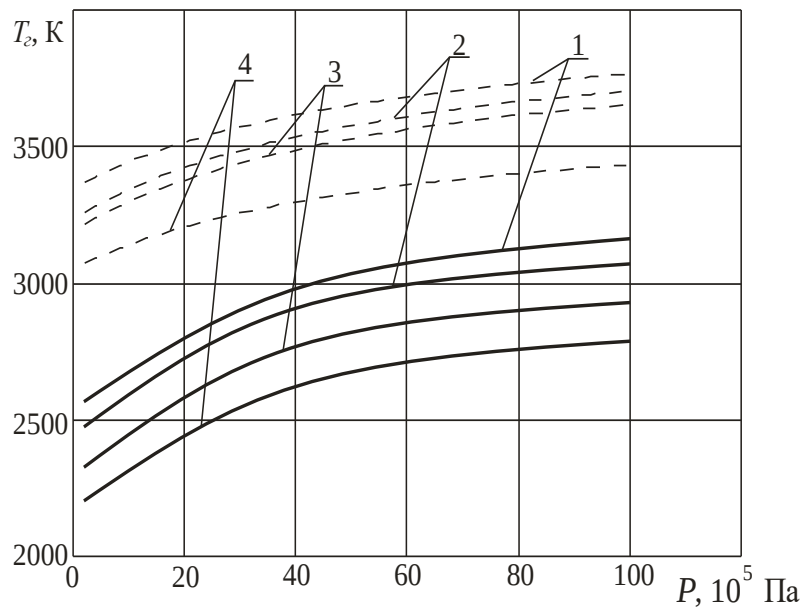


Рисунок 3.73 – Вплив добавок антрацену (1), нафталіну (2), стеарину (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

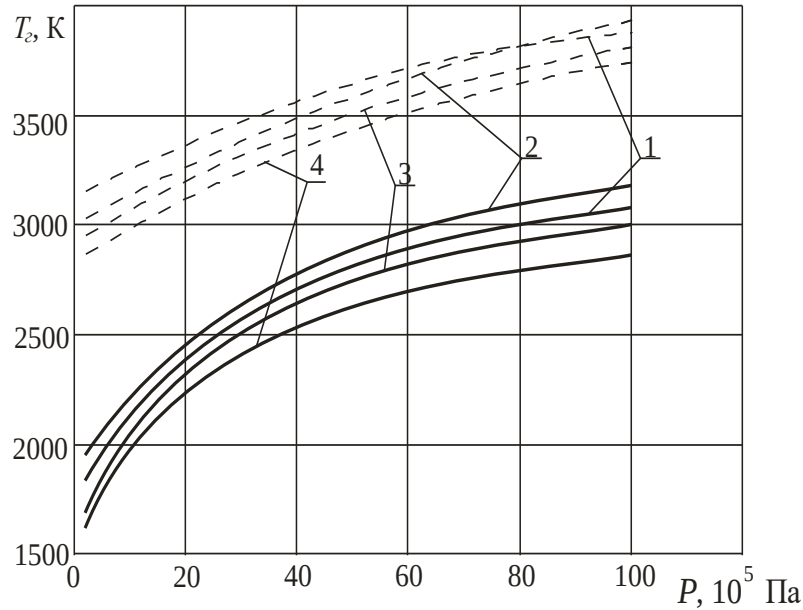


Рисунок 3.74 – Вплив добавок стеарину (1), антрацену (2), нафталіну (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші титану з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

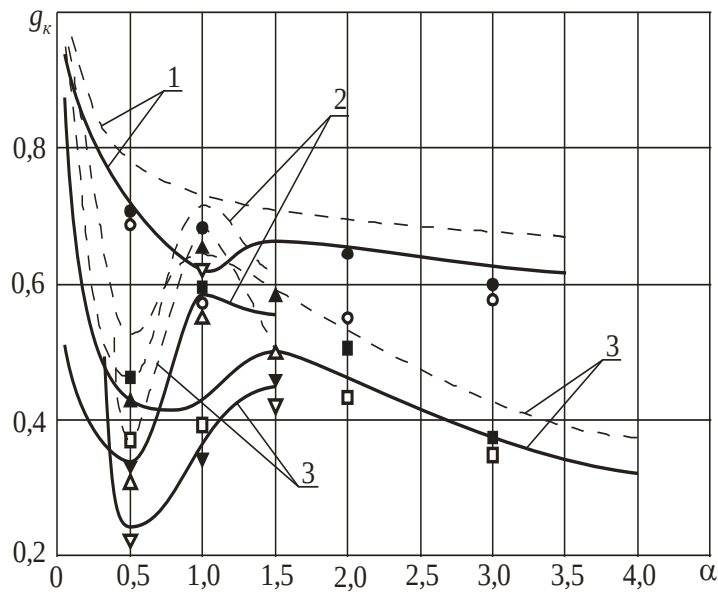


Рисунок 3.75 – Вплив зовнішнього тиску на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей нітрату натрію з цирконієм (1), алюмінієм (2) магнієм (3) та титаном (4) від коефіцієнта надлишку окислювача: — $P = 10^5$ Па; - - - $P = 10^7$ Па; $\circ, \bullet$ – експериментальні дані для суміші $Zr + NaNO_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; $\Delta, \blacktriangle$ – експериментальні дані для суміші $Al + NaNO_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; $\square, \blacksquare$ – експериментальні дані для суміші $Mg + NaNO_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; $\nabla, \blacktriangledown$ – експериментальні дані для суміші $Ti + NaNO_3$ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

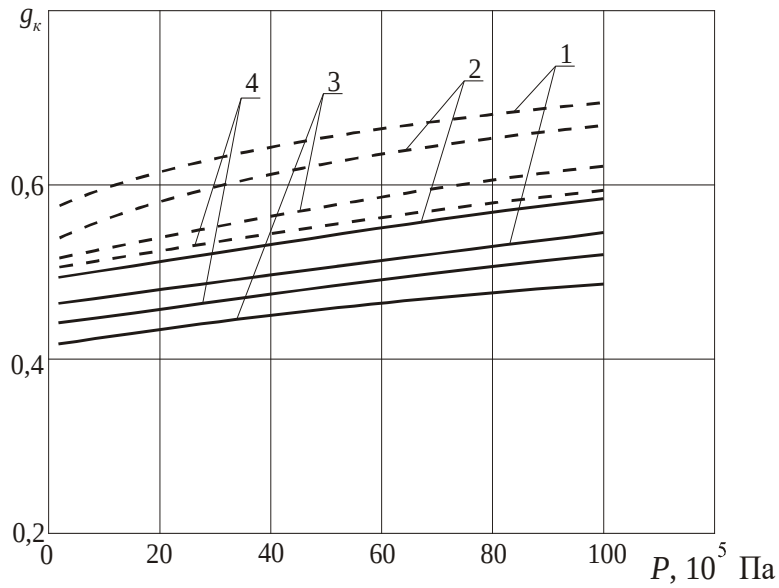


Рисунок 3.76 – Вплив добавок стеарину (1), парафіну (2), нафталіну (3) та антрацену (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

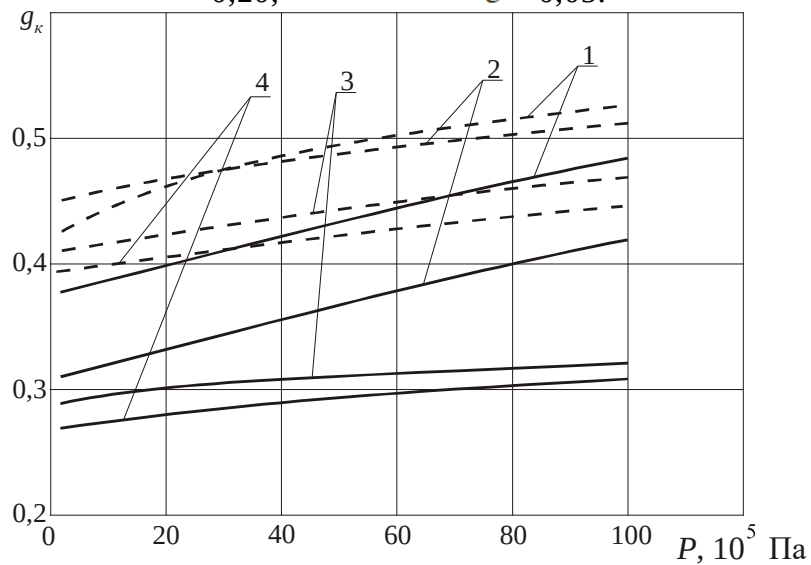


Рисунок 3.77 – Вплив добавок парафіну (1), стеарину (2), нафталіну (3) та антрацену (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

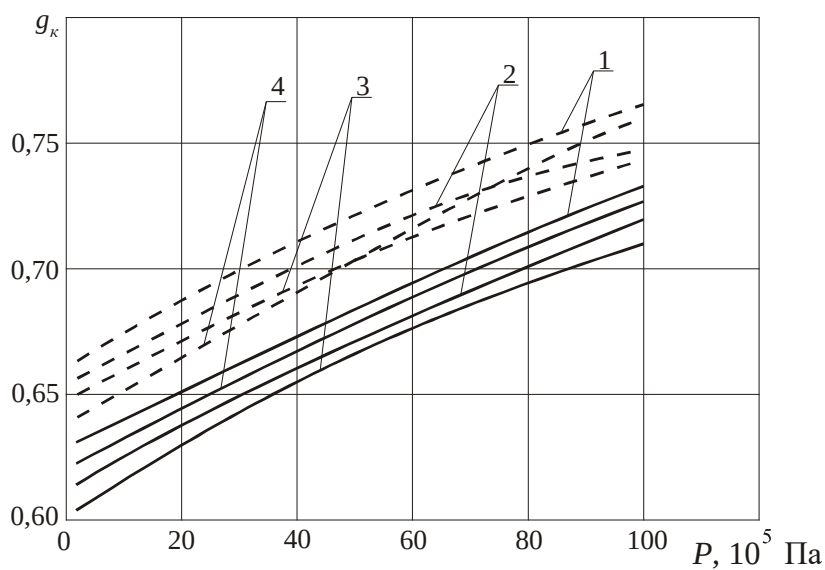


Рисунок 3.78 – Вплив добавок стеарину (1), антрацену (2), парафіну (3) та нафталіну (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): ————— $\varepsilon = 0,20$; - - - - $\varepsilon = 0,05$.

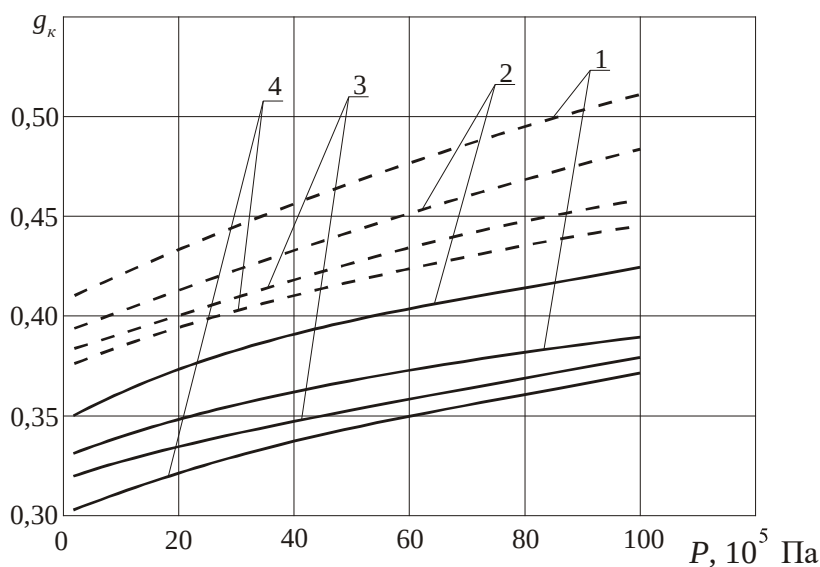


Рисунок 3.79 – Вплив добавок стеарину (1), парафіну (2), антрацену (3) та нафталіну (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші титану з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): ————— $\varepsilon = 0,20$; - - - - - $\varepsilon = 0,05$.

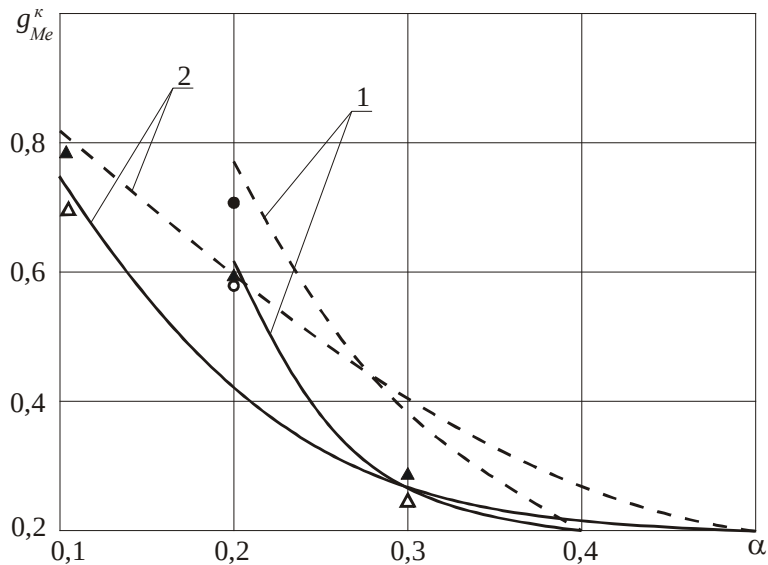


Рисунок 3.80 – Вплив зовнішнього тиску на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання сумішей нітрату натрію з алюмінієм (1), та магнієм (2) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— $P = 10^5$ Па; — — — — $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Al + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Mg + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

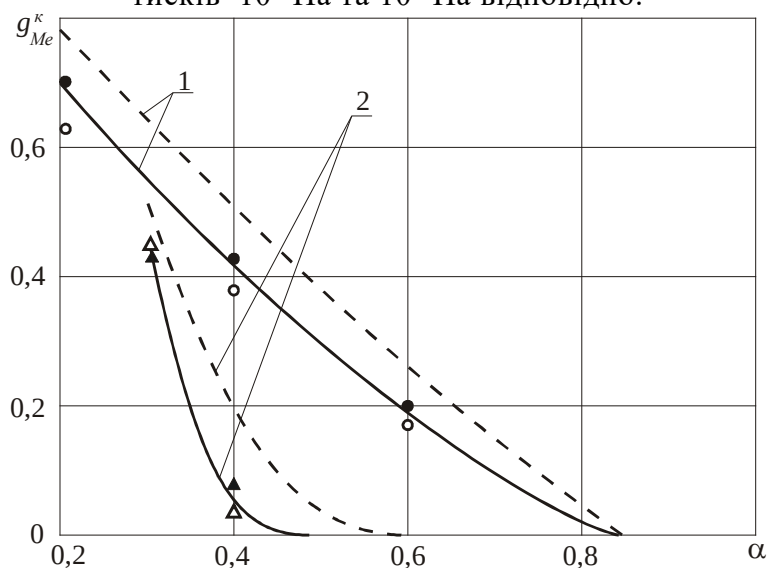


Рисунок 3.81 – Вплив зовнішнього тиску на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання сумішей нітрату натрію з цирконієм (1), та титаном (2) від коефіцієнта надлишку окислювача: ————— $P = 10^5$ Па; — — — — $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні дані для суміші Zr + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Ti + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

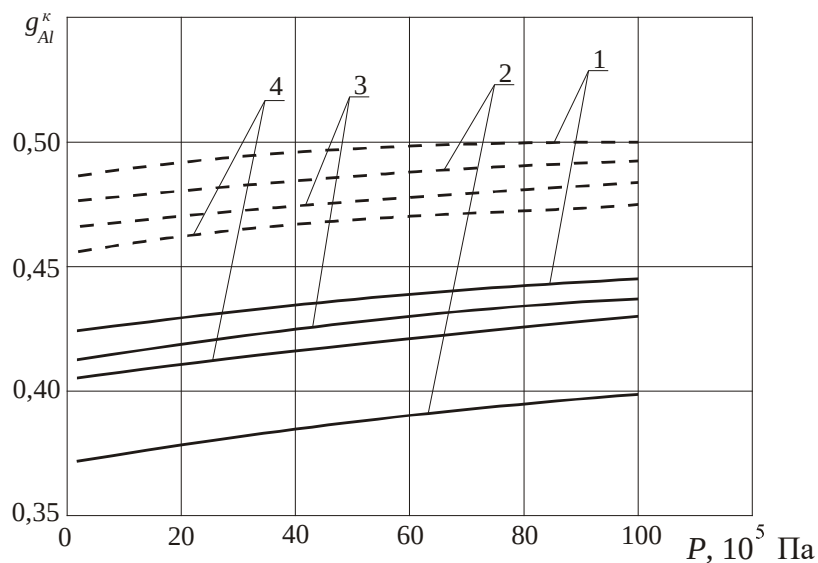


Рисунок 3.82 – Вплив добавок парафіну (1), стеарину (2), антрацену (3) та нафталіну (4) на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від коефіцієнта ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

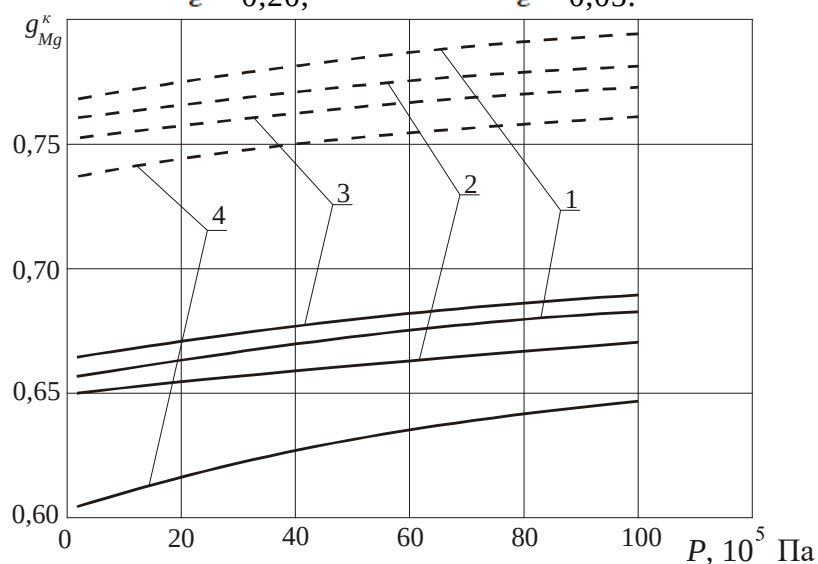


Рисунок 3.83 – Вплив добавок антрацену (1), нафталіну (2), парафіну (3) та стеарину (4) на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\epsilon = 0,20$; - - - $\epsilon = 0,05$.

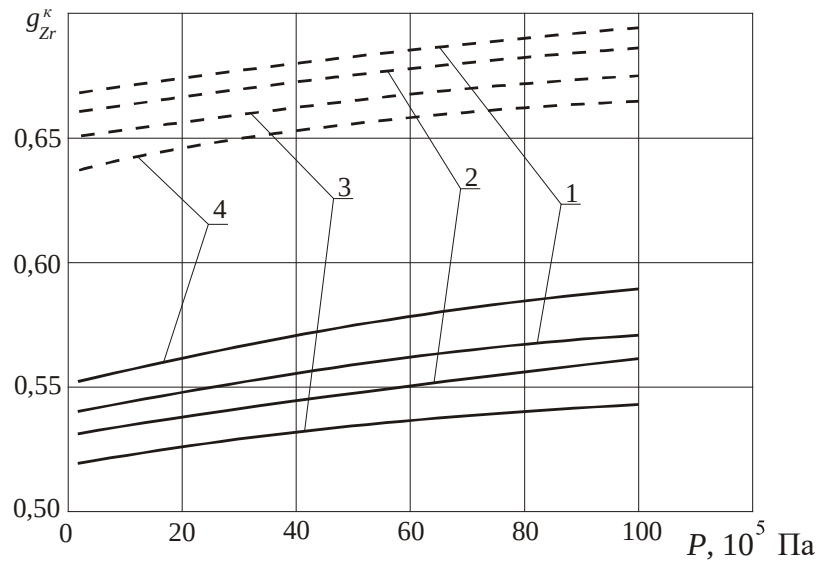


Рисунок 3.84 – Вплив добавок нафталіну (1), антрацену (2), стеарину (3) та парафіну (4) на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$.

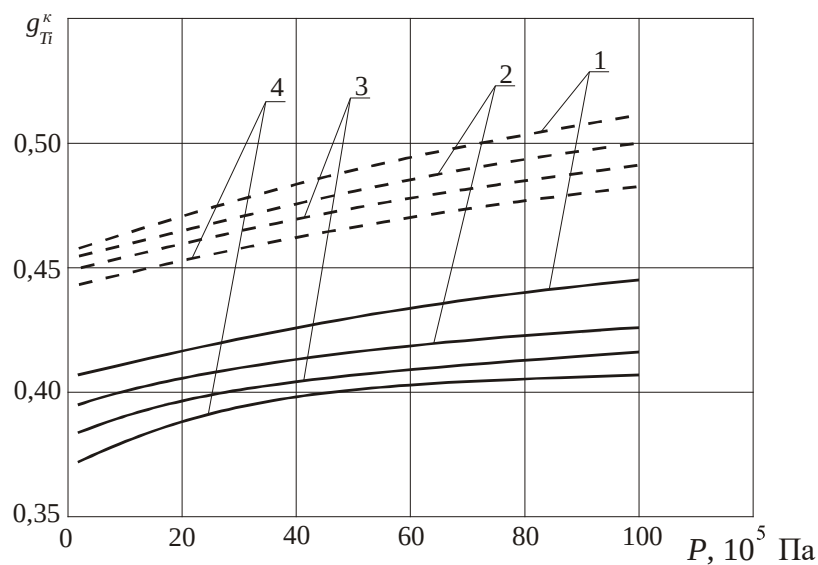


Рисунок 3.85 – Вплив добавок парафіну (1), антрацену (2), нафталіну (3) та стеарину (4) на залежність відносного вмісту неокисленого металу в продуктах згорання суміші титану з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$.

3.1 Температура продуктів згорання нітратно-алюмінієвих сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин

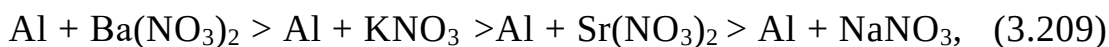
Термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згорання сумішей проводили при тисках від 10^5 Па до 10^7 Па та коефіцієнтах надлишку окислювача $\alpha = 0,1 \dots 1,5$ ($\alpha_{ВПГ} = 0,1 \dots 0,2$ –

значення верхньої концентраційної межі горіння, $\alpha_{НПГ} = 1,4...1,5$ – значення нижньої концентраційної межі горіння).

Двохкомпонентні суміші алюміній + окислювач. За даними термодинамічних розрахунків температура продуктів згорання нітратно-алюмінієвих сумішей (НАС) суттєво залежить від співвідношення компонентів та тиску (рис. 3.84 – 3.89) та має максимум $T_{\text{max}} = 3870...5040$ К, розташований в області $\alpha_{T_{\text{max}}} = 0,89...1,05$. Збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па незалежно від α призводить до зростання T_{max} : для суміші Al + Sr(NO₃)₂ – від 3870 К до 5040 К; для суміші Al + NaNO₃ – від 3750 К до 4750 К; для суміші Al + Ba(NO₃)₂ – від 3610 К до 4650 К; для суміші Al + KNO₃ – від 3520 К до 4560 К.

Температура продуктів згорання НАС на верхній ($\alpha_{ВПГ} = 0,1$) та нижній ($\alpha_{НПГ} = 1,5$) концентраційних межах горіння при зміні тиску від 10^5 Па до 10^7 Па змінюється: для суміші Al + NaNO₃ – від 2010 К до 2420 К та від 3040 К до 3470 К; для суміші Al + KNO₃ – від 2000 К до 2280 К та від 2890 К до 3420 К; для суміші Al + Sr(NO₃)₂ – від 2290 К до 2620 К та від 3520 К до 3930 К; для суміші Al + Ba(NO₃)₂ – від 2090 К до 2520 К та від 3560 К до 3640 К. Для встановлення впливу зовнішнього тиску на характер залежності $T_z(\alpha)$ при різних співвідношеннях компонентів та природах окислювача результати розрахунків представлені на рис. 3.90 – 3.93 у безрозмірних координатах ($\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{\alpha_{T_{\text{max}}}}$ та $\bar{T}_z = \frac{T_z}{T_{\text{max}}}$). З рис. 3.90 – 3.93 випливає, що для розглядуваних сумішей як при надлишку окислювача металічного пального ($\alpha < 1$), так й при надлишку окислювача ($\alpha > 1$) збільшення тиску призводить до підсилення залежності $T_z(\alpha)$; при цьому для сумішей Al + Sr(NO₃)₂ та Al + Ba(NO₃)₂ вплив тиску при $\alpha < 1$ помітно послаблюється. Що стосується впливу природи окислювача на характер залежності $T_z(\alpha)$ для різних тисків (рис. 3.94), то як для $\alpha < 1$, так й для $\alpha > 1$ із збільшенням тиску вплив природи окислювача зазнає суттєвої зміни: наприклад, для $P = 10^5$ Па при $\alpha < 1$ за

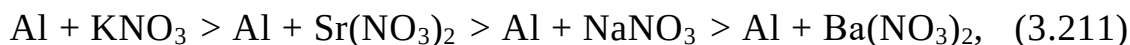
ступенем впливу природи окислювача суміші розташовуються у наступний ряд:



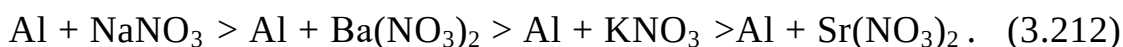
а при $\alpha > 1$ – вже у наступний ряд:



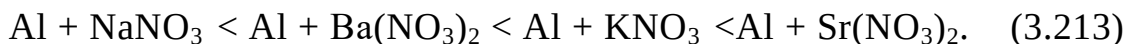
для $P = 10^7$ Па при $\alpha < 1$ – в ряд:



а для $\alpha > 1$ – в ряд:



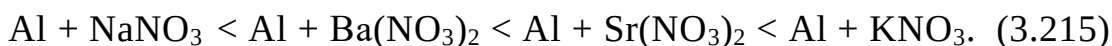
На рис. 3.96а представлено залежності $T(P)_{\text{max}}$ для розглядуваних сумішей. Порівняльний аналіз цих залежностей (рис. 3.96б) показує, що за ступенем їх підсилення суміші розташовуються в наступний ряд:



На рис. 3.96, 3.97 зображені залежності $T_e(P)$ та їх порівняльний аналіз для співвідношення компонентів в сумішах поблизу верхньої ($\alpha = 0,5$) та нижньої ($\alpha = 1,3$) концентраційних меж горіння. З даних, представлених на цих рисунках, випливає, що поблизу верхньої концентраційної межі горіння за ступенем підсилення залежності $T_e(P)$ суміші розташовуються в ряд:



а поблизу нижньої концентраційної межі горіння – в ряд:



Вплив добавок органічних речовин на максимальну температуру продуктів згорання суміші алюміній + нітрат натрію. З розрахункових даних по впливу добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену) на максимальну температуру продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію (рис. 3.98 – 3.101) випливає, що при збільшенні вмісту добавки у складі вихідної суміші від 5 % до 20 % для тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па призводить до зменшення максимальної

температури у 1,7...1,9 разу; при цьому збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па сприяє підсиленню залежності $T(\varepsilon)_{max}$.

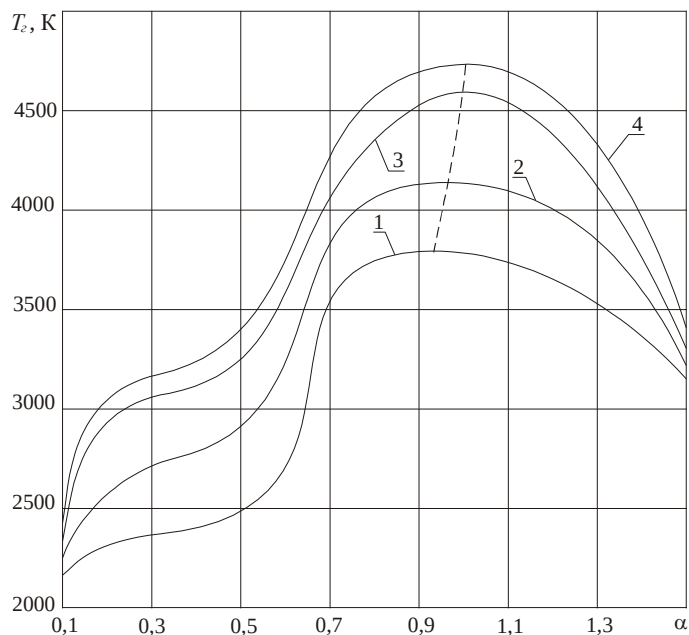


Рисунок 3.86 – Залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1), $P = 10^6$ Па (2), $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3), $P = 10^7$ Па (4).

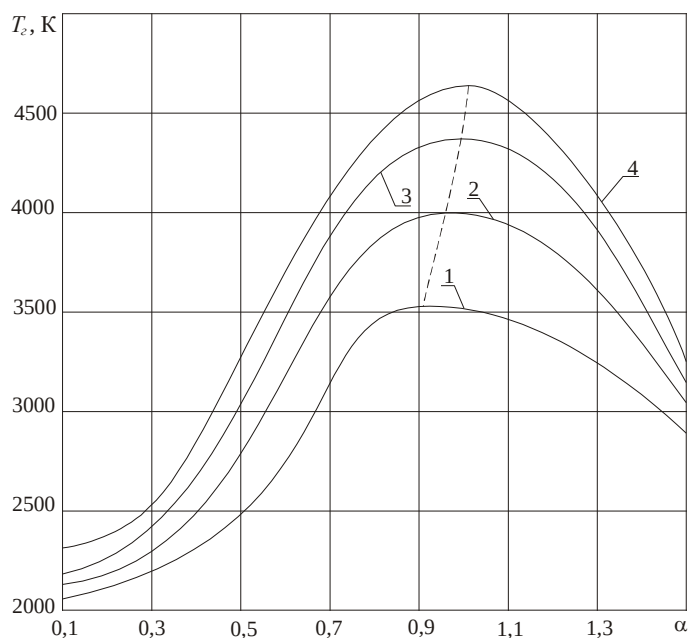


Рисунок 3.87 – Залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом калію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1), $P = 10^6$ Па (2), $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3), $P = 10^7$ Па (4).

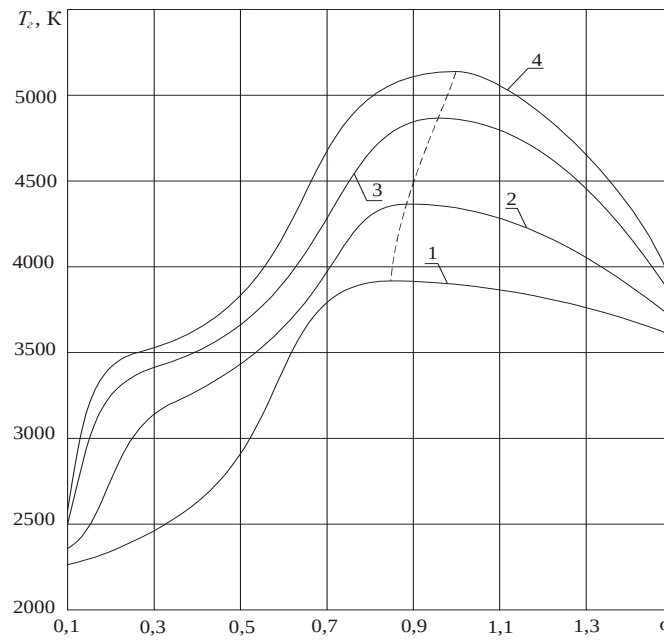


Рисунок 3.88– Залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом стронцію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1), $P = 10^6$ Па (2), $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3), $P = 10^7$ Па (4).

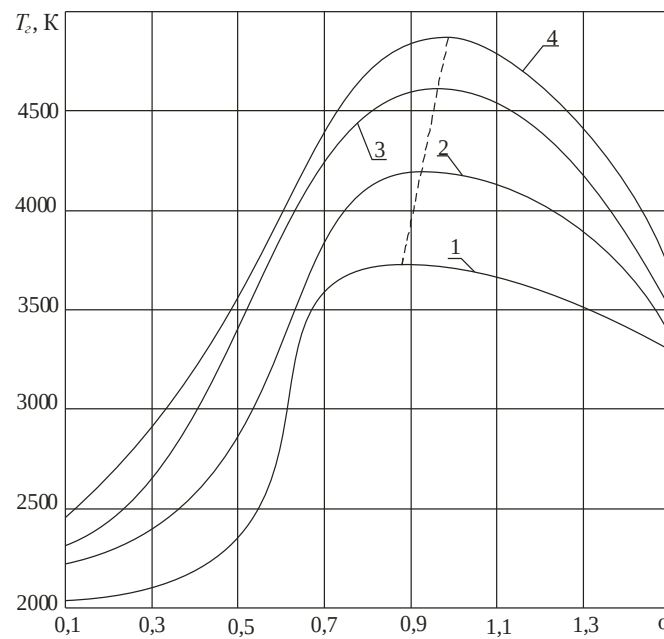


Рисунок 3.89 – Залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом барію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1), $P = 10^6$ Па (2), $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3), $P = 10^7$ Па (4).

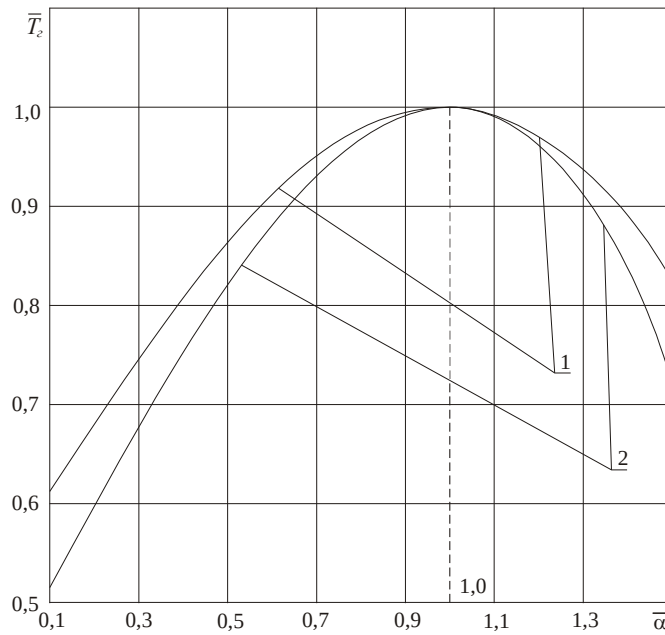


Рисунок 3.90 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

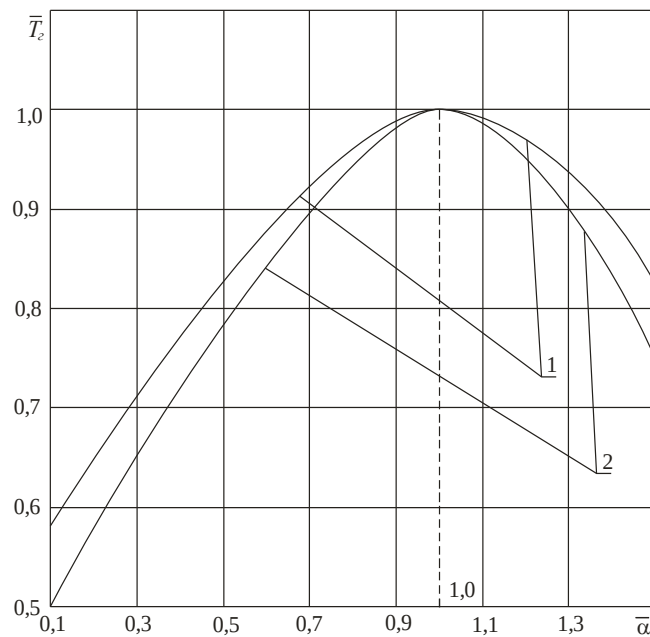


Рисунок 3.91 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом калію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

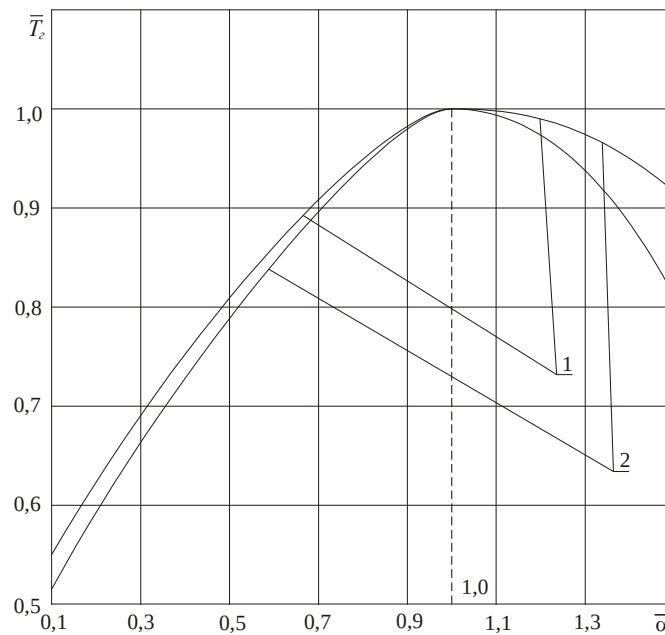


Рисунок 3.92 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом цирконію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

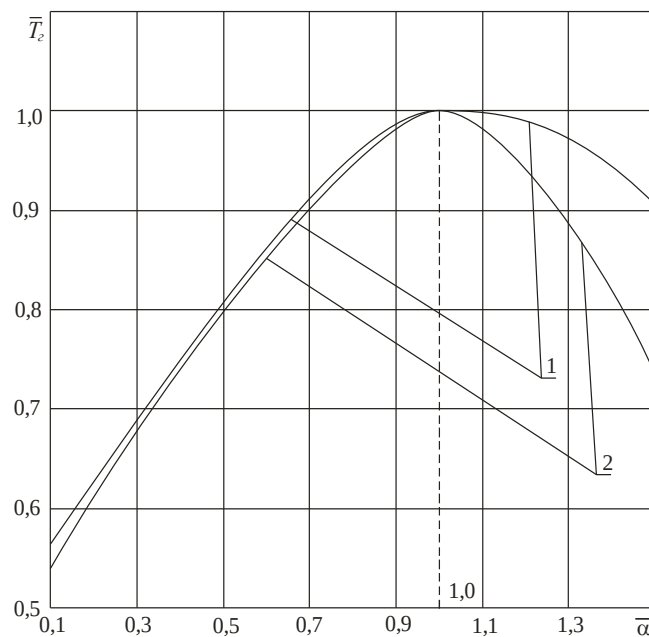


Рисунок 3.93 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом барію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

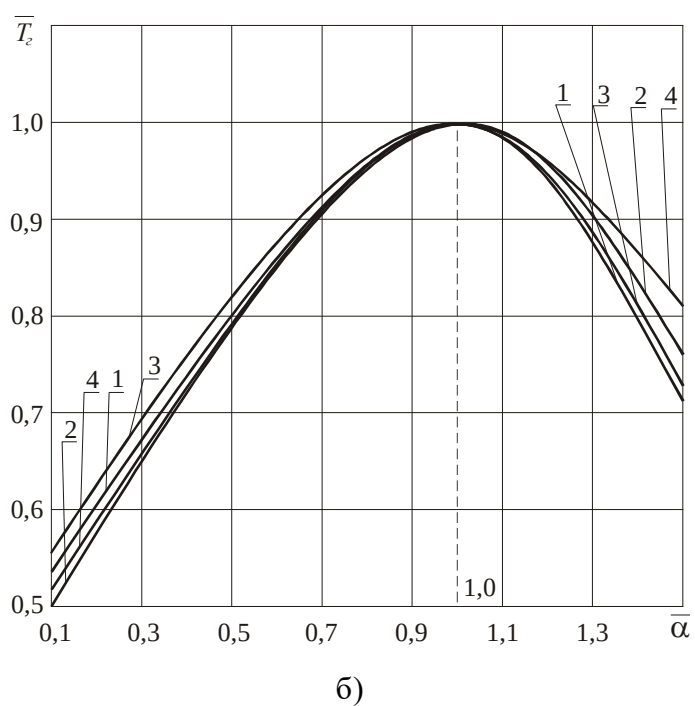
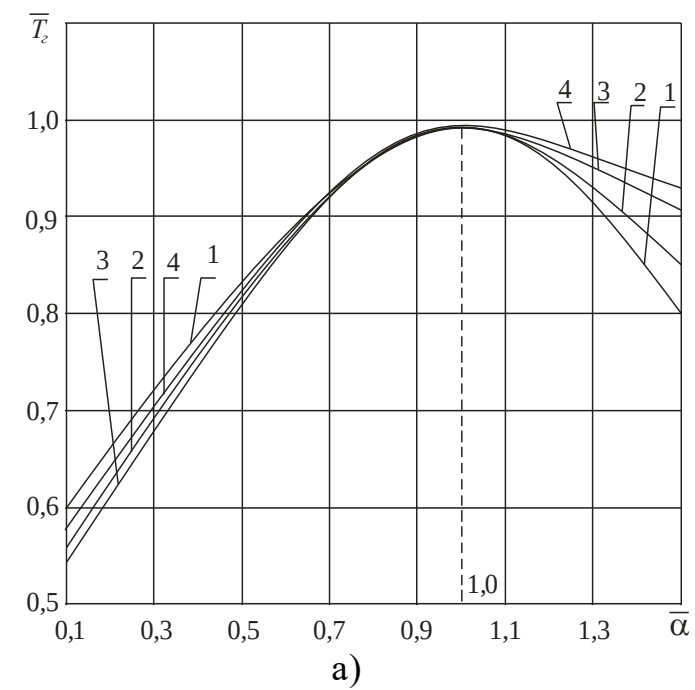
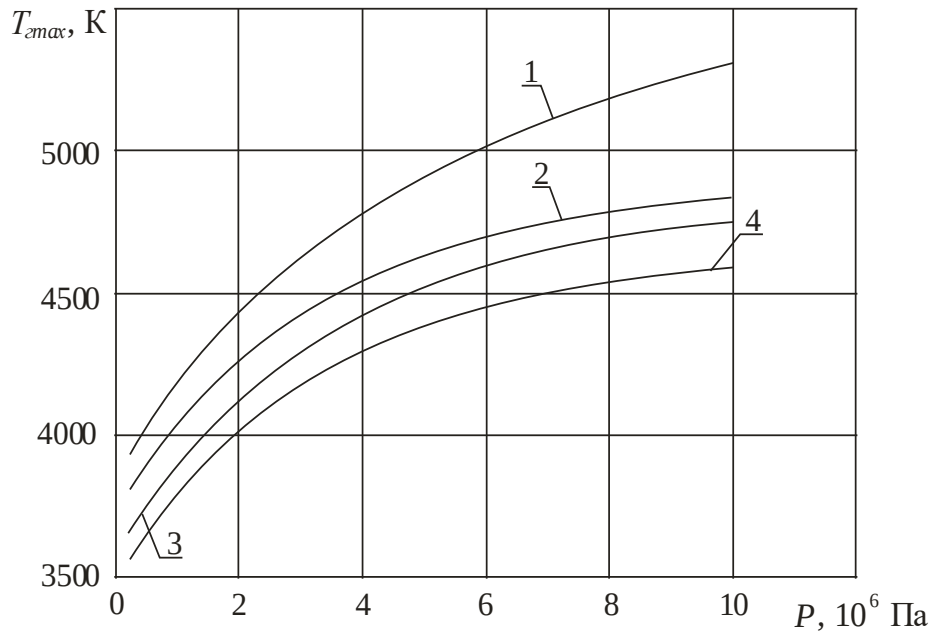
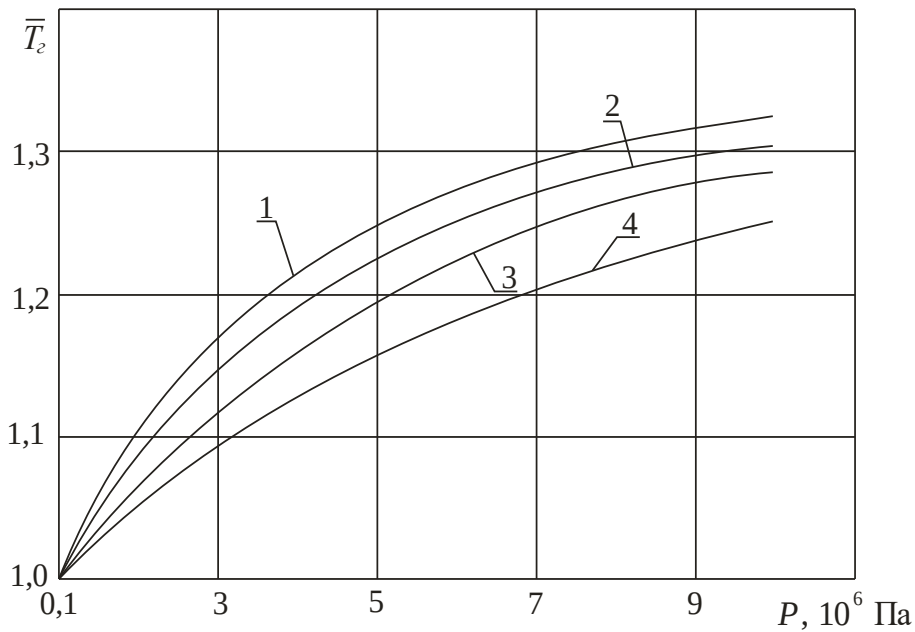


Рисунок 3.94 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ (1), $\text{Al} + \text{KNO}_3$ (2), $\text{Al} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (3), $\text{Al} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (4) від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: а) – $P = 10^5$ Па; б) – $P = 10^7$ Па.

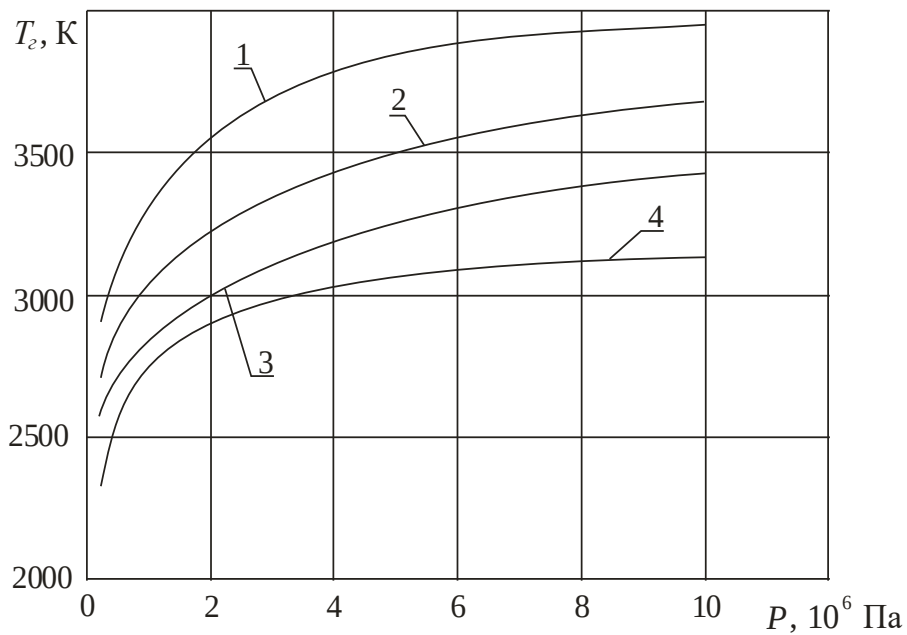


a)

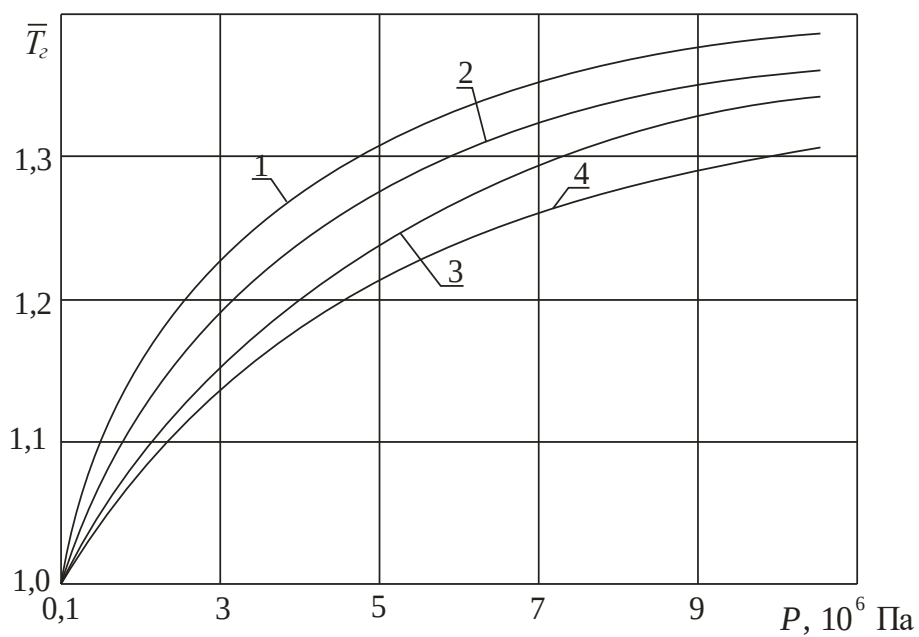


б)

Рисунок 3.95 – Залежність максимальної ($T_{\frac{T_z}{T_z|_{\alpha=\alpha_{T_{zmax,max}}}}}$) та відносної ($\bar{T}_e = \frac{T_z}{T_{zmax}}$) температур продуктів згорання сумішей від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): а) – 1 – Al + Sr(NO₃)₂, 2 – Al + NaNO₃, 3 – Al + Ba(NO₃)₂, 4 – Al + KNO₃; б) – 1 – Al + Sr(NO₃)₂, 2 – Al + NaNO₃, 3 – Al + Ba(NO₃)₂, 4 – Al + KNO₃.

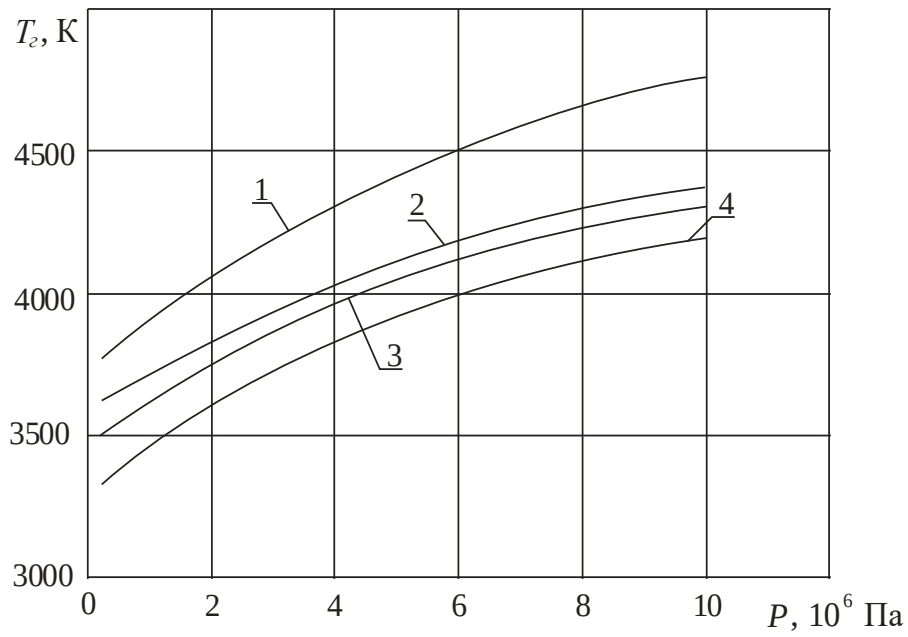


а)

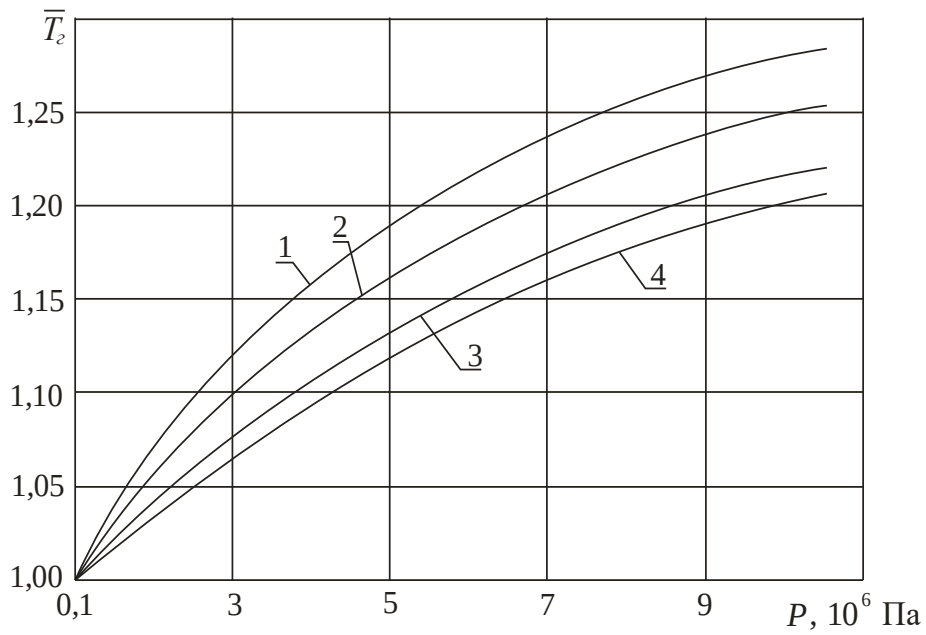


б)

Рисунок 3.96 – Залежність температури продуктів згорання сумішей та її відносного значення ($\bar{T}_c = \frac{T_c}{T_c|_{P=10^5 \text{ Па}}}$) від зовнішнього тиску поблизу верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha = 0,5$): а) – 1 – Al + Sr(NO₃)₂, 2 – Al + Ba(NO₃)₂, 3 – Al + NaNO₃, 4 – Al + KNO₃; б) – 1 – Al + KNO₃, 2 – Al + NaNO₃, 3 – Al + Sr(NO₃)₂, 4 – Al + Ba(NO₃)₂.

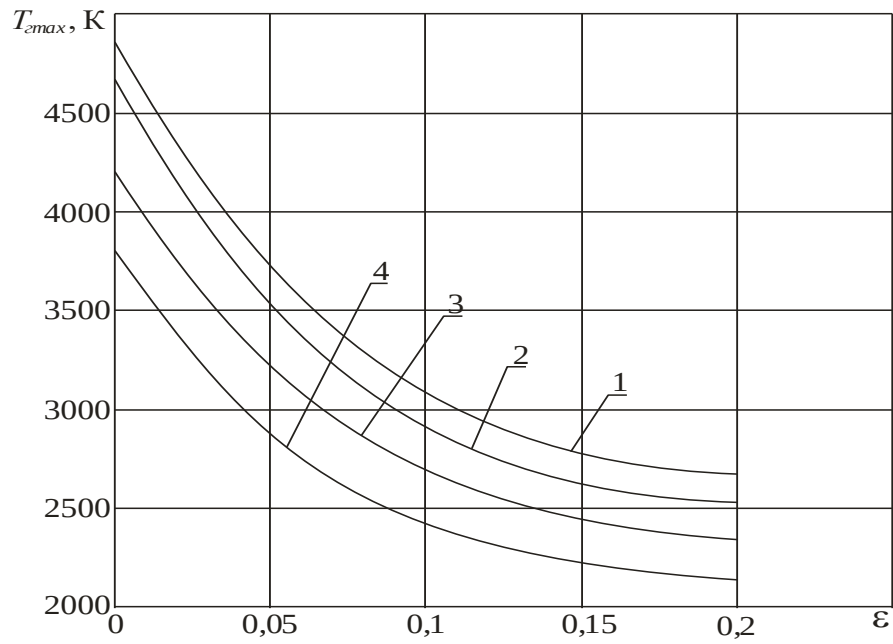


а)

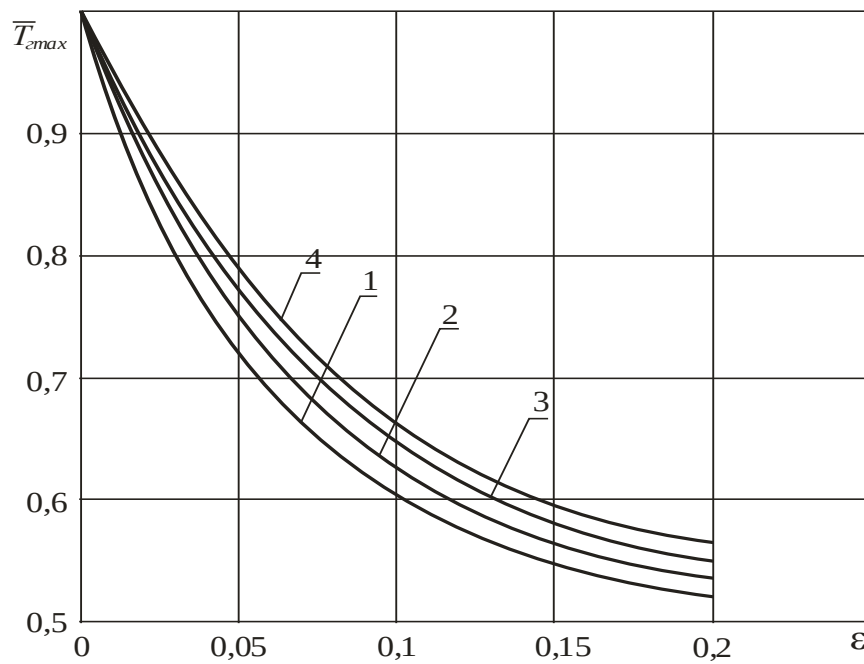


б)

Рисунок 3.97 – Залежність температури продуктів згорання сумішей та її відносного значення від зовнішнього тиску поблизу нижньої концентраційної межі горіння ($\alpha = 1,3$): а) – 1 – Al + Sr(NO₃)₂, 2 – Al + NaNO₃, 3 – Al + Ba(NO₃)₂, 4 – Al + KNO₃; б) – 1 – Al + KNO₃, 2 – Al + Sr(NO₃)₂, 3 – Al + Ba(NO₃)₂, 4 – Al + NaNO₃.

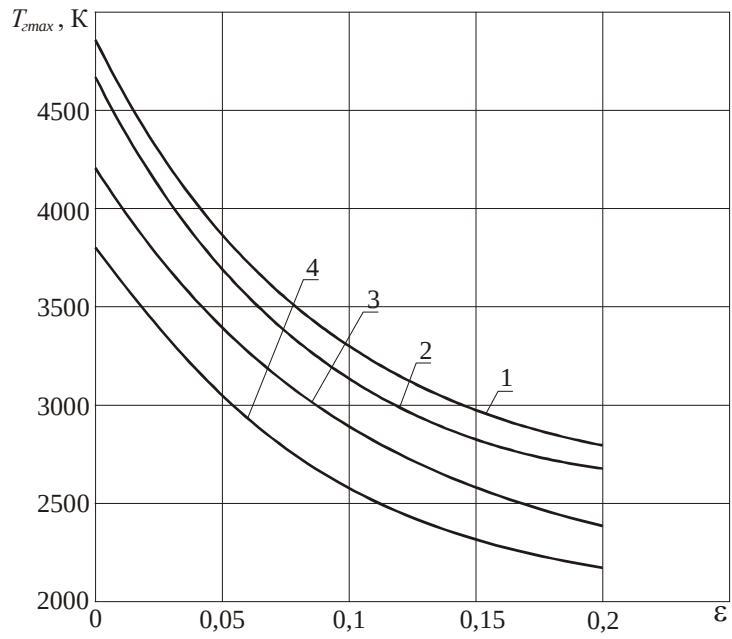


а)

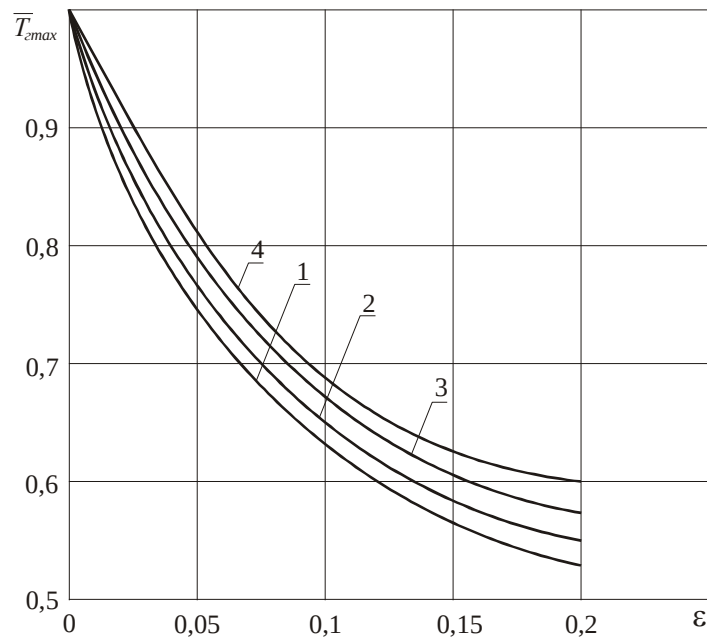


б)

Рисунок 3.98 – Вплив добавок парафіну на максимальну $T_{\epsilon max}$ (а) та відносну $\bar{T}_{\epsilon max}$ (б) температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків ($\alpha = \alpha_{T_{\epsilon max}}, \bar{T} = \frac{T_{\epsilon max}}{T_{\epsilon max}|_{\epsilon=0}|_{T_{\epsilon max}}}$): 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па; 3 – $P = 10^6$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па.

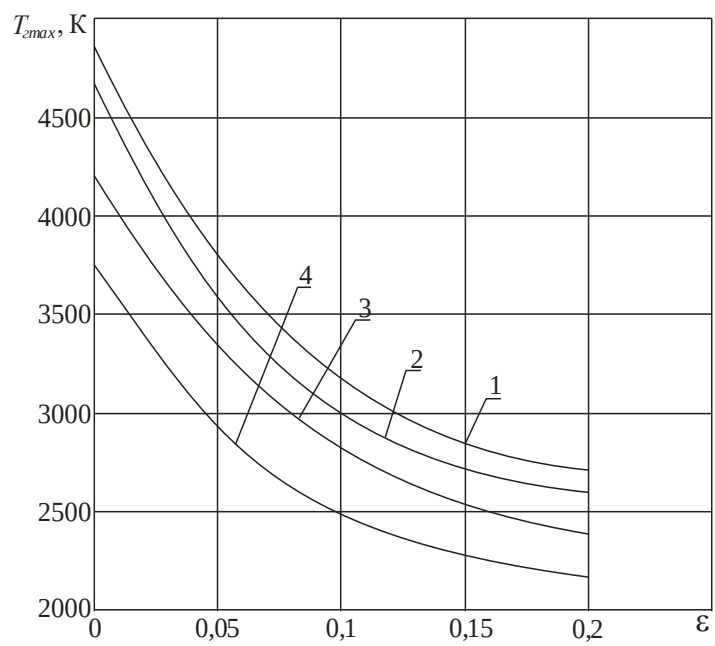


а)

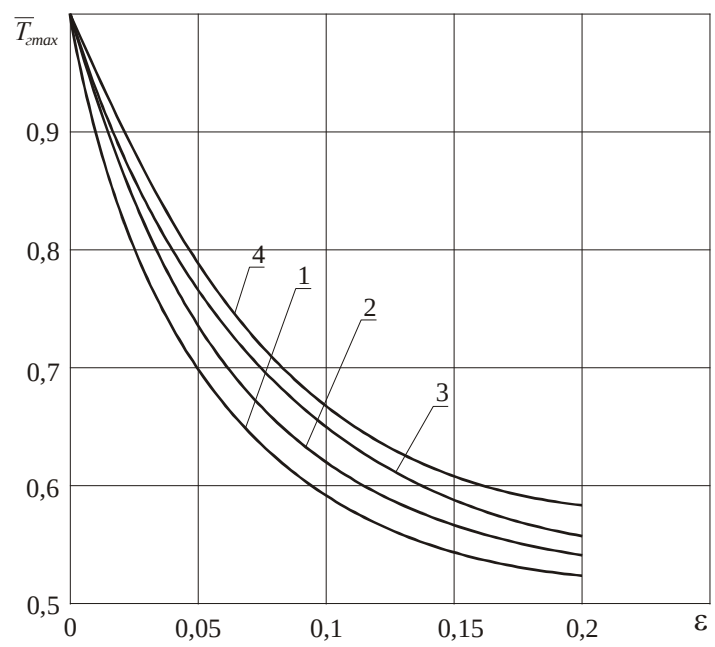


б)

Рисунок 3.99 – Вплив добавок стеарину на максимальну T_{max} (а) та відносну $\bar{T}_{max}$ (б) температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків (позначення на рис. 3.105 – 3.107 аналогічні рис. 3.104).

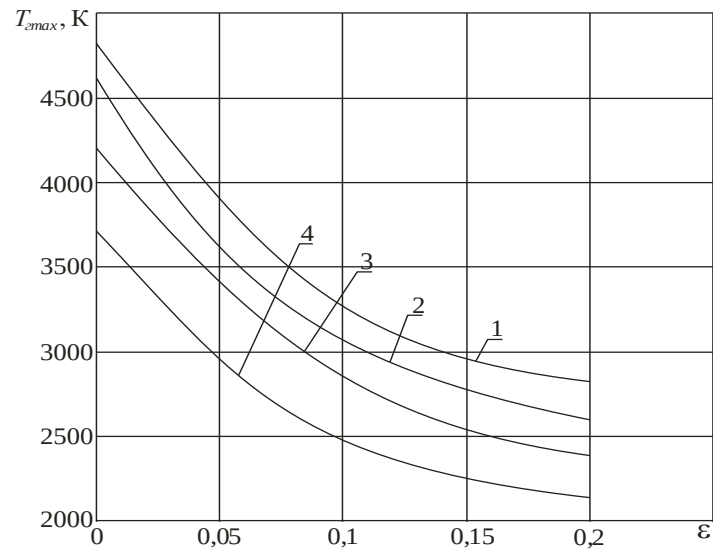


a)

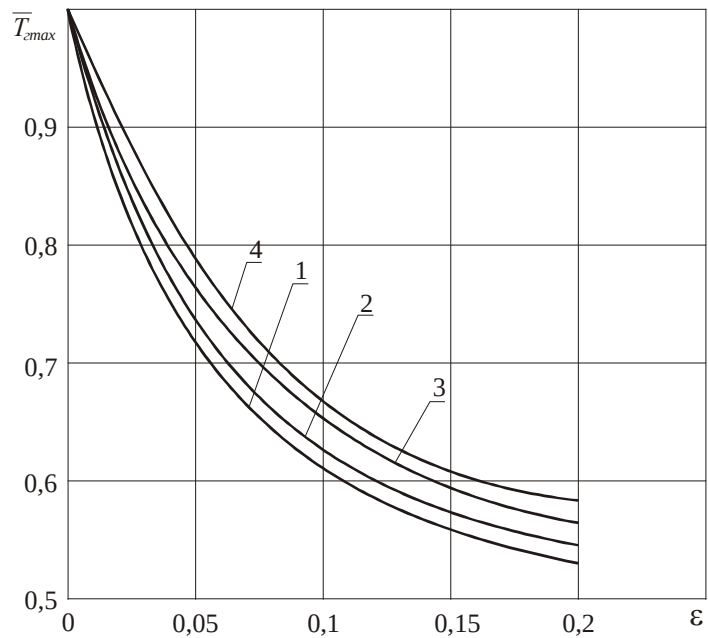


б)

Рисунок 3.100 – Вплив добавок нафталіну на максимальну T_{gmax} (а) та відносну $\bar{T}_{gmax}$ (б) температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків.



а)



б)

Рисунок 3.101 – Вплив добавок антрацену на максимальну T_{gmax} (а) та відносну $\bar{T}_{gmax}$ (б) температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків.

3.2 Загальний склад продуктів згорання нітратно-алюмінієвих сумішей, вплив співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

За даними розрахунку в газоподібних продуктах згоряти містяться десятитисячні частки N та NO_2 , тисячні частки Al_2 , Na_2O и Na_2 , соті частки NaO , NO та AlO , десяті частки газоподібних O_2 , O , N_2 , Al , Na та Al_2O (рис. 3.102, 3.103) і конденсованих Al_2O_3 , AlN та Al (рис. 3.104). Поява в продуктах згорання в помітних кількостях атомарного і молекулярного кисню спостерігається лише при $a > 0,74$ (рис. 3.108), а вміст конденсованих алюмінію і нітриду алюмінію можливий при $a = 0,2 \dots 0,55$ (рис. 3.104). При цьому із збільшенням a частка молекулярного кисню в продуктах згорання збільшується. Характер впливу тиску на вміст молекулярного кисню в продуктах згорання неоднаковий для різних співвідношень компонентів. При $a < 1,2$ із збільшенням тиску вміст молекулярного кисню в продуктах згоряти зменшується, а при $a = 1,2 \div 1,5$ – зростає. Вміст атомарного кисню в продуктах згорання при будь-кому a зменшується із зростанням тиску і має максимум при $a = 1,25$ для тиску 10^5 Па і при $a = 1,1$ для тиску 10^7 Па (рис. 3.102). Вміст молекулярного азоту із зростанням a , а також тиску збільшується. Вміст Al_2O при $a < 0,8$ сильно залежить від співвідношення компонентів і тиску. Максимум вмісту Al_2O відповідає $a = 0,3$ при тиску 10^5 Па та $a = 0,45$ при тиску 10^7 Па (рис. 3.103). Вміст газоподібного Na в продуктах згорання залежно від співвідношення компонентів (рис. 3.103) може мати мінімум і максимум. Із збільшенням тиску мінімум зміщується у бік великих значень a . При тиску 10^5 Па мінімум відповідає $a_{\min} = 0,35$, а при тиску 10^7 Па – $a_{\min} = 0,47$. Максимум вмісту Na із збільшенням тиску зміщується у бік менших значень a : при тиску 10^5 Па максимум відповідає $a_{\max} = 1,3$, а при тиску 10^7 Па – $a_{\max} = 1,1$. При $a < 1,3$ із зростанням тиску вміст газоподібного натрію в продуктах згорання збільшується, а при $a > 1,3$ – зменшується.

При співвідношеннях до $a = 1,3$ в продуктах згорання є газоподібний алюміній, залежність вмісту якого від a має максимум, що зміщується у бік великих a при збільшенні тиску (рис. 3.102). При тиску 10^5 Па максимум вмісту газоподібного алюмінію відповідає $\alpha = 0,35$, а при тиску 10^7 Па – $\alpha = 0,74$. Із збільшенням тиску вміст газоподібного алюмінію в продуктах згорання зменшується.

Вміст конденсованого алюмінію зростає із збільшенням тиску і можливе при $\alpha = 0,2 \dots 0,5$. При цьому із збільшенням a вміст його в продуктах згорання різко зменшується. В продуктах згорання при $\alpha = 0,2 \dots 0,5$ в значних кількостях з'являється AlN . Залежність його вмісту від a має максимум, який із збільшенням тиску слабо зміщується у бік великих a . Залежність вмісту конденсованого оксиду алюмінію має максимум при $a = 1,1$. При усіх a із зростанням тиску вміст оксиду алюмінію в продуктах згорання зростає.

Аналіз розрахункових даних показує, що за складом продуктів згорання сумішей можна виділити характерні діапазони по a (табл. 3.12).

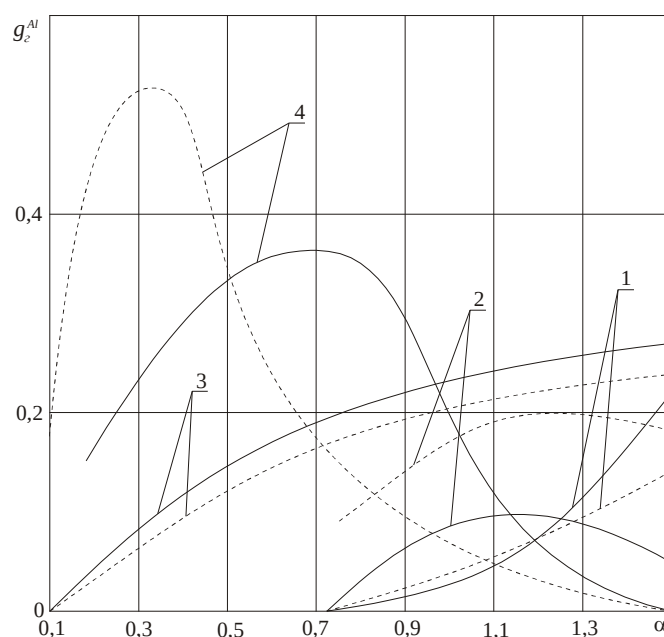


Рисунок 3.102 – Залежність від a об'ємного вмісту O_2 (1), O (2), N_2 (3), Al (4) в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію: ————— при тиску $P = 10^5$ Па; ————— – при тиску $P = 10^7$ Па.

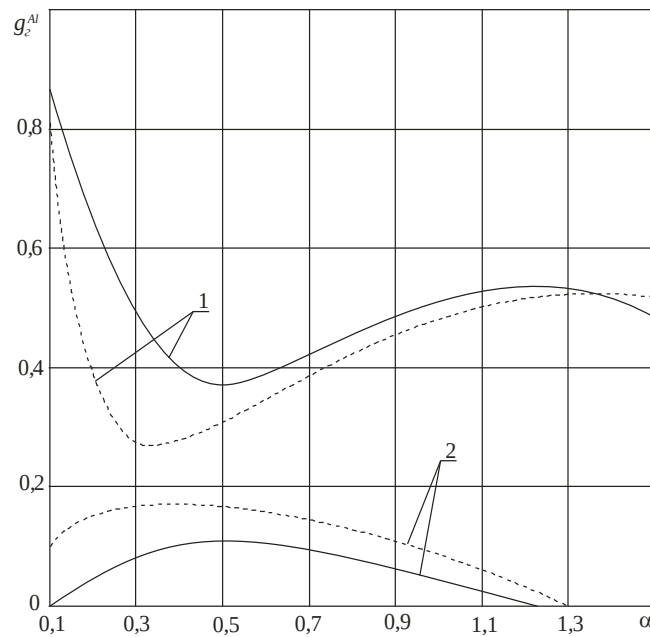


Рисунок 3.103 – Залежність від α об'ємного вмісту Na^+ (1) і Al_2O^+ (2) в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію: — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; — — — — — при тиску $P = 10^7$ Па.

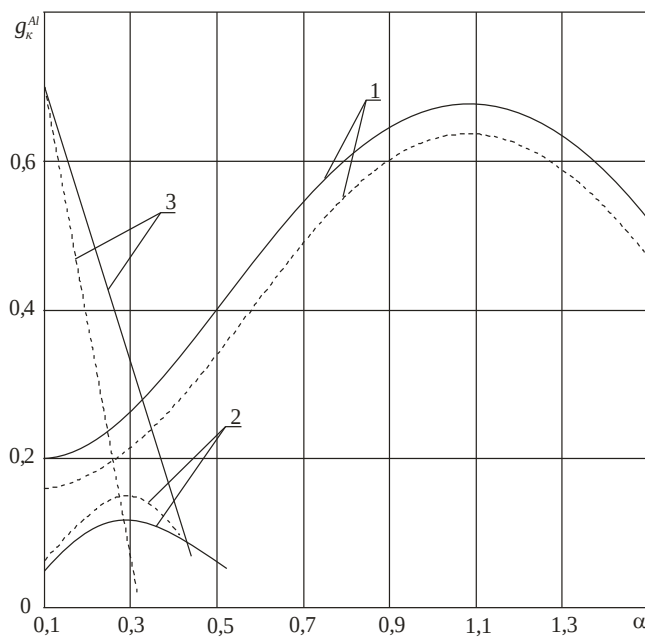


Рисунок 3.104 – Залежність від α відносного масового вмісту Al_2O_3^k (1), AlN^k (2), Al^k (3) в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію: — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; — — — — — при тиску $P = 10^7$ Па.

Таблиця 3.12 – Якісний склад основних продуктів суміші $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ при різних значеннях α та P

Діапазон зміни α	Діапазон зміни температури при тисках $10^5 \dots 10^7$ Па	Основні продукти згорання	
		Газоподібні	Конденсовані
0,20...0,50	2180...3260	Na, N_2 , Al, Al_2O	Al_2O_3 , AlN, Al

0,50...0,74	2360...4360	Na, N ₂ , Al, Al ₂ O	Al ₂ O ₃
0,74...1,10	3480...4720	Na, N ₂ , Al, O	Al ₂ O ₃
1,10...1,50	4720...3060	Na, N ₂ , O ₂ , O	Al ₂ O ₃

3.3 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

За даними розрахунків конденсовані продукти згорання (конденсати) сумішей алюмінію з нітратами лужних та лужноземельних металів мають максимальну температуру для стехіометричних сумішей (відмінності від $\alpha = 1$ не перевищують 1 %) (див. рис. 3.86 – 3.89). При цьому відносний вміст високотемпературного конденсату g_K^{Al} в продуктах згорання розглядуваних сумішей суттєво залежить від зовнішнього тиску (рис. 3.105а): при збільшенні P від 10^5 Па до 10^7 Па величина g_K зростає у 1,7...2,1 разу. Крім цього, за ступенем підсилення залежності $g_K^{Al}(P)$ суміші розташовуються у наступний ряд (рис. 3.105б):



Зміна співвідношення компонентів у суміші у бік надлишку окислювача також суттєво впливає на характер залежності $g_K^{Al}(P)$ незалежно від природи окислювача: наприклад, для суміші алюмінію з нітратом натрію збільшення α від 0,2 до 1,5 призводить до суттєвого послаблення залежності $g_K^{Al}(P)$ (рис. 3.106).

Таблиця 3.13 – Значення g_{kmin}^{Al} для добавок парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену у складі стехіометричної суміші Al + NaNO₃ в залежності від зовнішнього тиску

$P, 10^5 \text{ Па}$			
1	10	50	100
Суміш Al + NaNO ₃ + парафін			
0,3991	0,4234	0,4561	0,4879
Суміш Al + NaNO ₃ + стеарин			
0,3983	0,4351	0,4672	0,4955
Суміш Al + NaNO ₃ + нафталін			
0,3692	0,4142	0,4374	0,4673
Суміш Al + NaNO ₃ + антрацен			
0,3601	0,3987	0,4310	0,4604

Вплив добавок органічних речовин на відносний масовий вміст високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей. За даними розрахунків характер впливу добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену) на вміст високотемпературного конденсату не залежить від природи окислювача. Тому нижче вплив величини добавки ε на відносний вміст конденсату для різних зовнішніх тисків розглядається на прикладі стехіометричних сумішей алюмінію з нітратом натрію (рис. 3.107 – 3.114).

З даних, представлених на рис. 3.107 – 3.110, випливає, що із зростанням зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па відбувається збільшення відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші: у 1,16...1,30 разу – для добавок парафіну; у 1,13...1,31 – для добавок стеарину; у 1,12...1,36 – для добавок нафталіну; у 1,14...1,35 – для добавок антрацену. При цьому для усіх зовнішніх тисків $P = 10^5 \dots 10^7 \text{ Па}$ збільшення вмісту добавки у суміші ε суттєво впливає на характер залежності $g_k^{Al}(\varepsilon)$ (рис. 3.111a – 3.114a): при зростанні ε значення g_k^{Al} спочатку зменшуються до $\varepsilon_{min} = 0,09 \dots 0,11$, а

потім зростають до $\varepsilon = 0,20$. Таким чином, відносний масовий вміст конденсату в продуктах згорання суміші g_K^{Al} має мінімум g_{Kmin}^{Al} при $\varepsilon = \varepsilon_{min}$, який залежить як від природи добавки, так й від зовнішнього тиску (табл. 3.12). Крім того, з рис. 3.107б – 3.114б також випливає, що вплив тиску на характер залежності $g_K^{Al}(\varepsilon)$ у всьому діапазоні зміни $\varepsilon = 0 \dots 0,20$ наступний: як при $\varepsilon < \varepsilon_{min}$, так й при $\varepsilon > \varepsilon_{min}$ зростання зовнішнього тиску призводить до підсилення залежності $g_K^{Al}(\varepsilon)$.

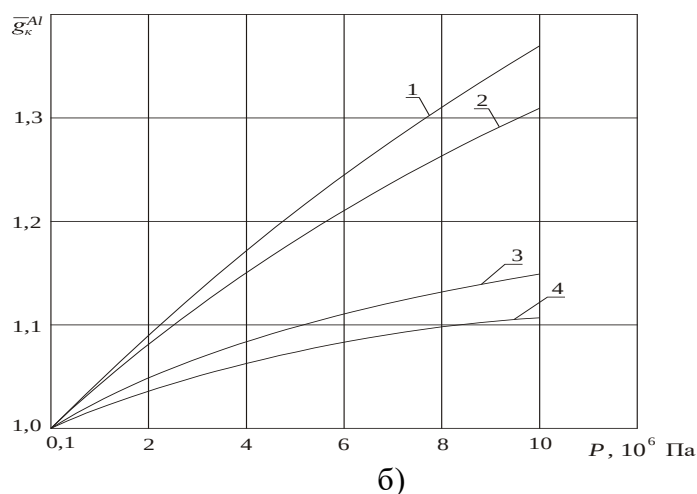
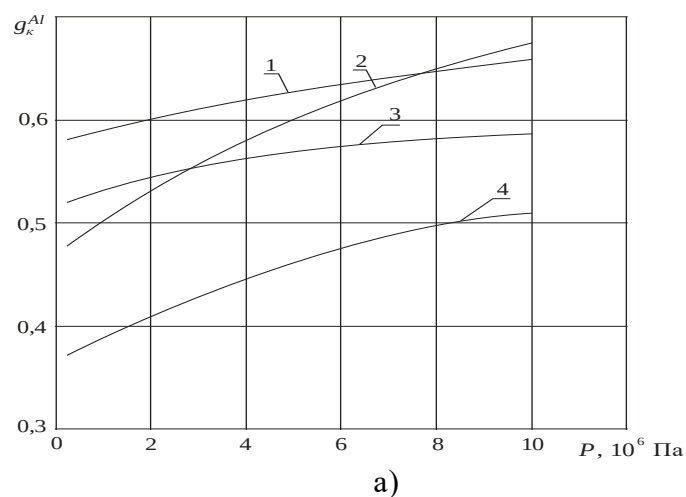
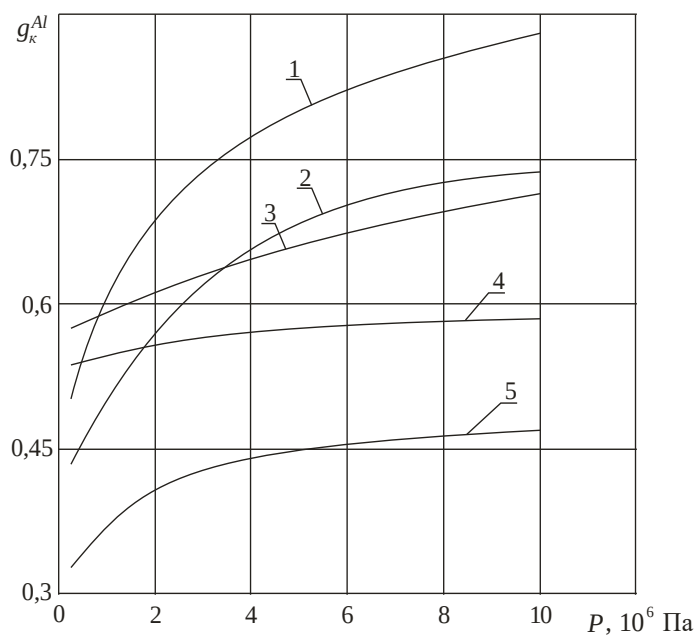
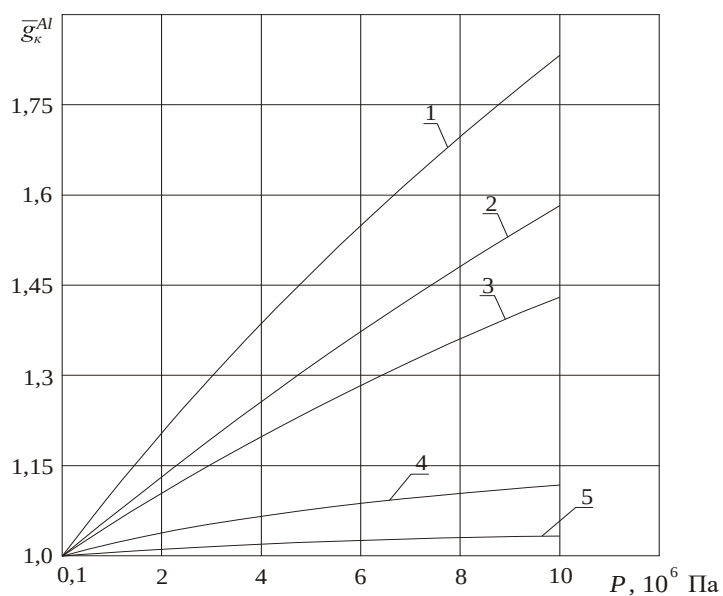


Рисунок 3.105 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричних сумішей від зовнішнього тиску ($\bar{g}_K^{Al} = \frac{g_K^{Al}}{g_K^{Al}|_{P=10^5 \text{ Па}}}$): а) – g_K^{Al} , 1 – Al + NaNO₃, 2 – Al + Sr(NO₃)₂, 3 – Al + KNO₃, 4 – Al +

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; б) $\bar{g}_k^{\text{Al}}$, 1 – $\text{Al} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 2 – $\text{Al} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Al} + \text{KNO}_3$, 4 – $\text{Al} + \text{NaNO}_3$.

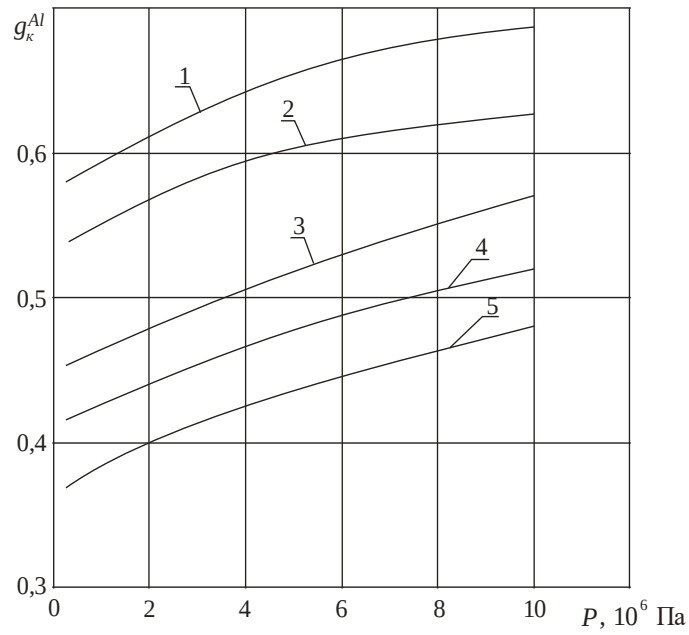


а)

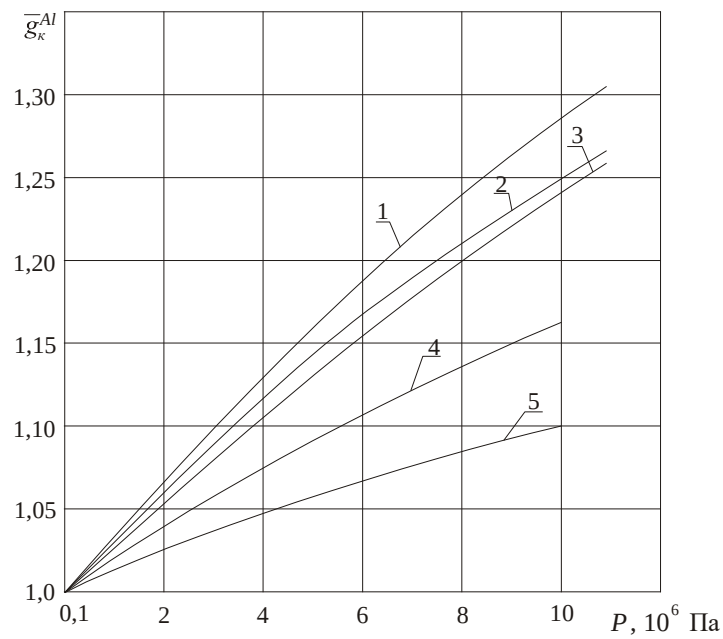


б)

Рисунок 3.106 – Вплив коефіцієнта надлишку окислювача на залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від зовнішнього тиску: а) $\bar{g}_k^{\text{Al}}$, 1 – $\alpha = 0,2$, 2 – $\alpha = 0,3$, 3 – $\alpha = 1,0$, 4 – $\alpha = 1,5$, 5 – $\alpha = 0,5$; б) $\bar{g}_k^{\text{Al}}$, 1 – $\alpha = 0,2$, 2 – $\alpha = 0,3$, 3 – $\alpha = 0,5$, 4 – $\alpha = 1,0$, 5 – $\alpha = 1,5$.

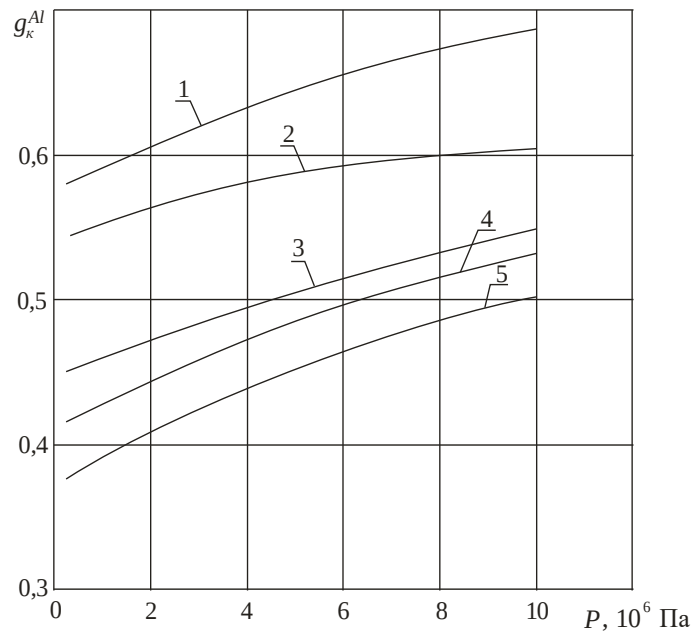


а)

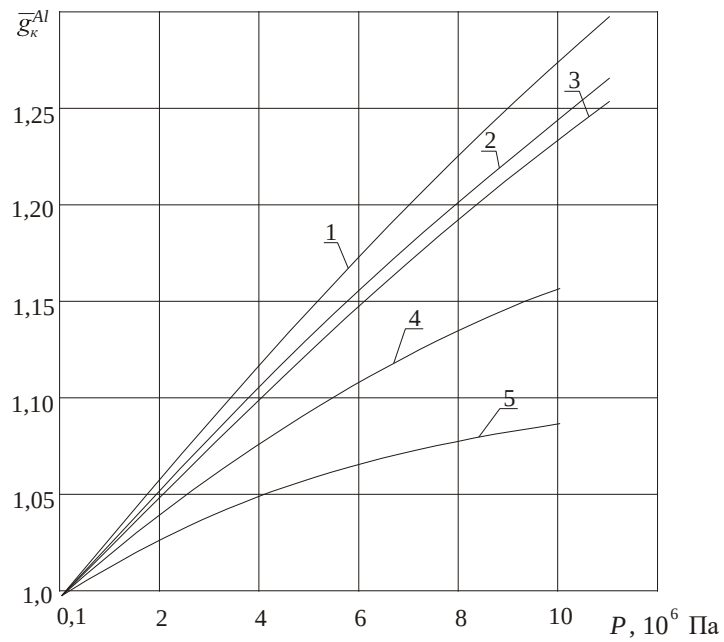


б)

Рисунок 3.107 – Вплив добавки парафіну у стехіометричній суміші алюмінію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску: а) – g_k^{Al} , 1 – $\varepsilon = 0$, 2 – $\varepsilon = 0,05$, 3 – $\varepsilon = 0,2$, 4 – $\varepsilon = 0,15$, 5 – $\varepsilon = 0,1$; б) – $\bar{g}_k^{Al}$, 1 – $\varepsilon = 0,1$, 2 – $\varepsilon = 0,15$, 3 – $\varepsilon = 0,2$, 4 – $\varepsilon = 0,05$, 5 – $\varepsilon = 0$.

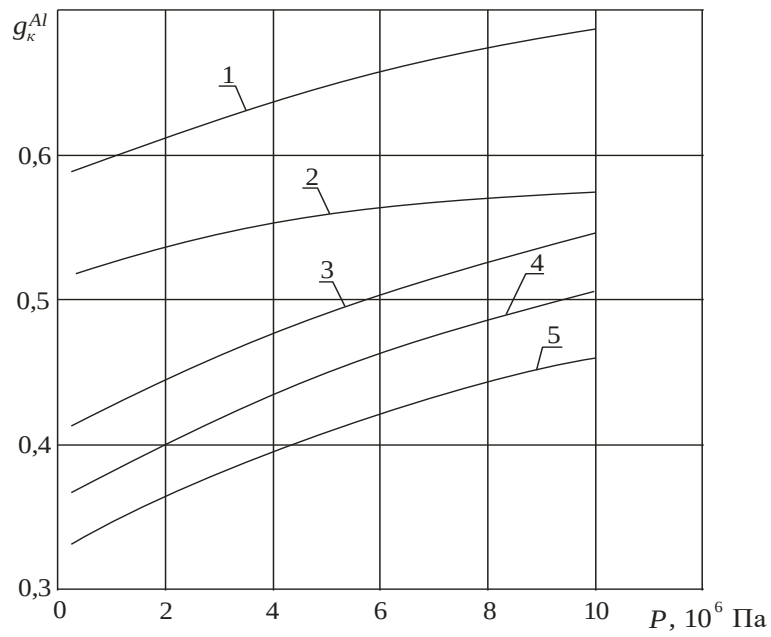


а)

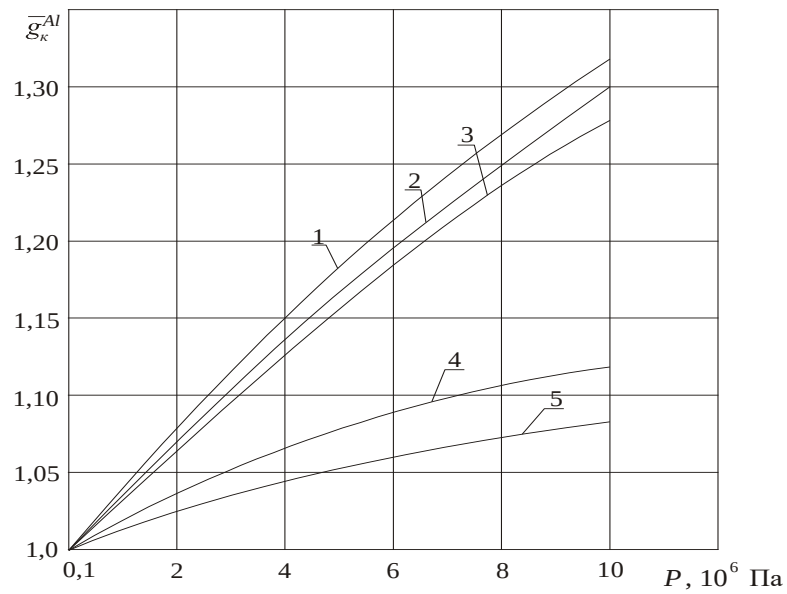


б)

Рисунок 3.108 – Вплив добавки стеарину у стехіометричній суміші алюмінію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.107).

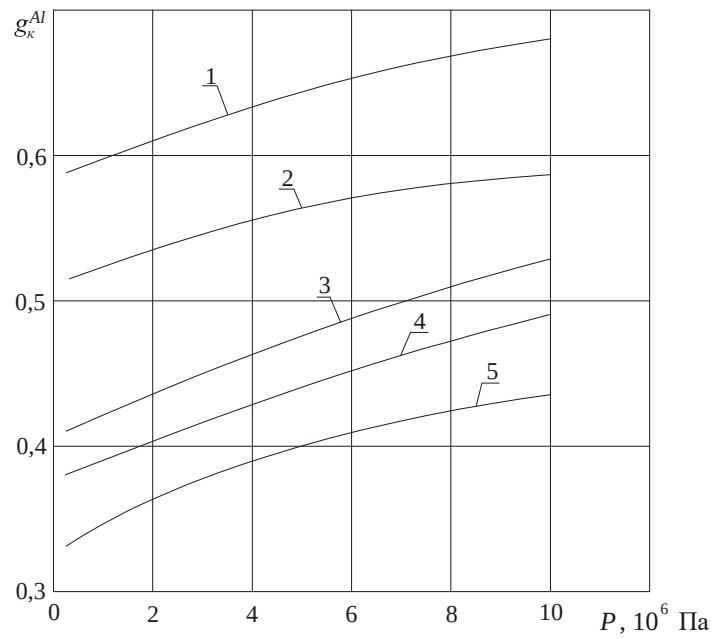


а)

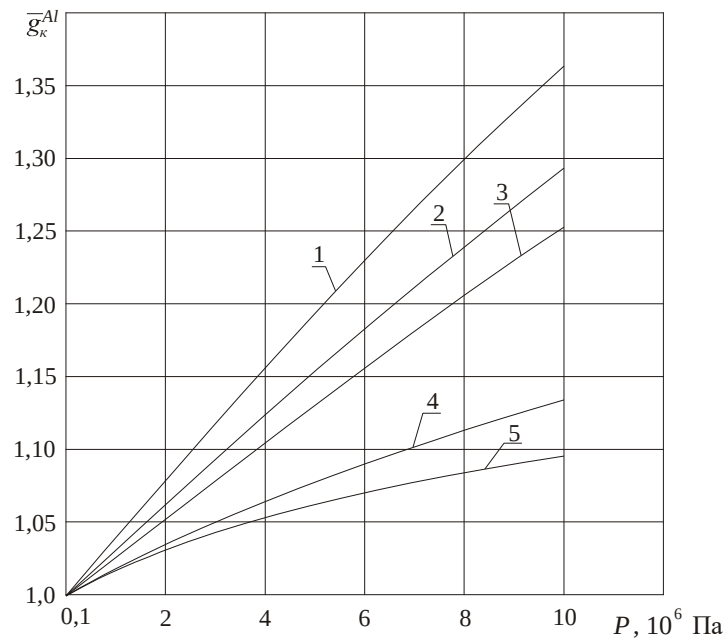


б)

Рисунок 3.109 – Вплив добавки нафталіну у стехіометричній суміші алюмінію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.107).

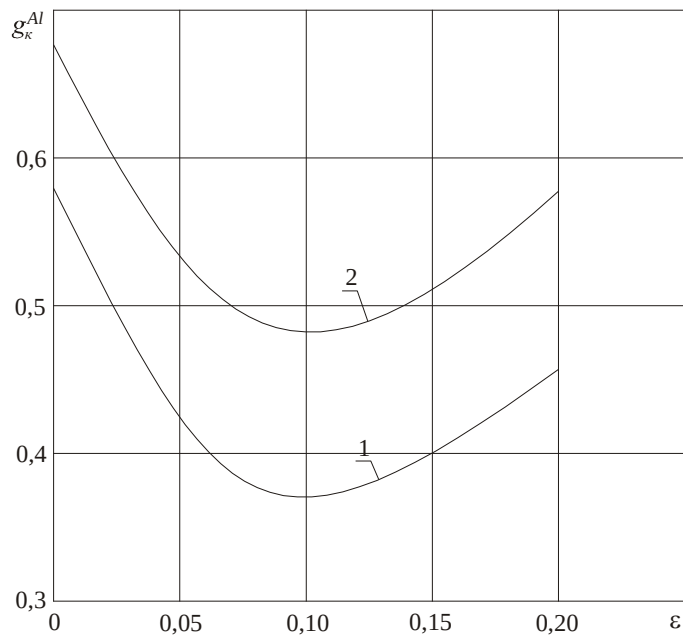


а)

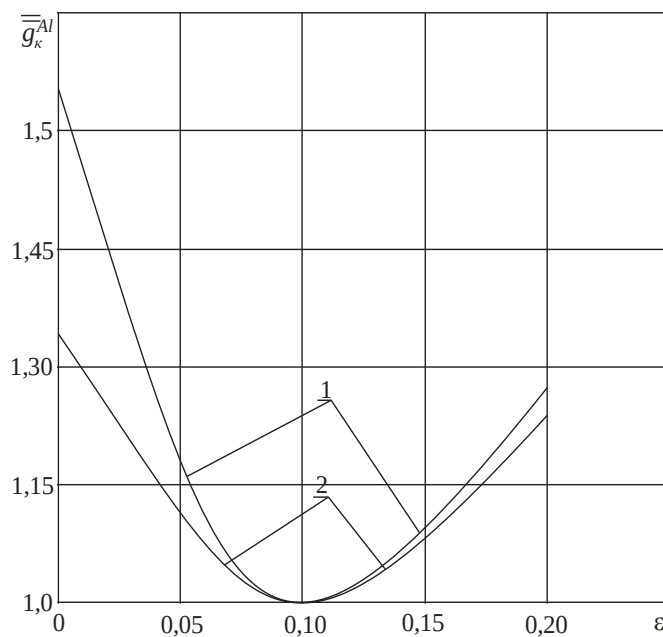


б)

Рисунок 3.110 – Вплив добавки антрацену у стехіометричній суміші алюмінію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.107).

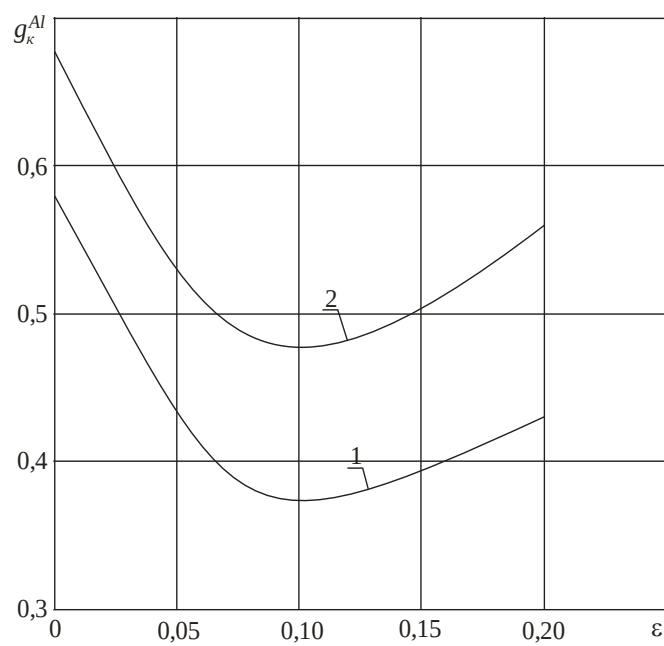


а)

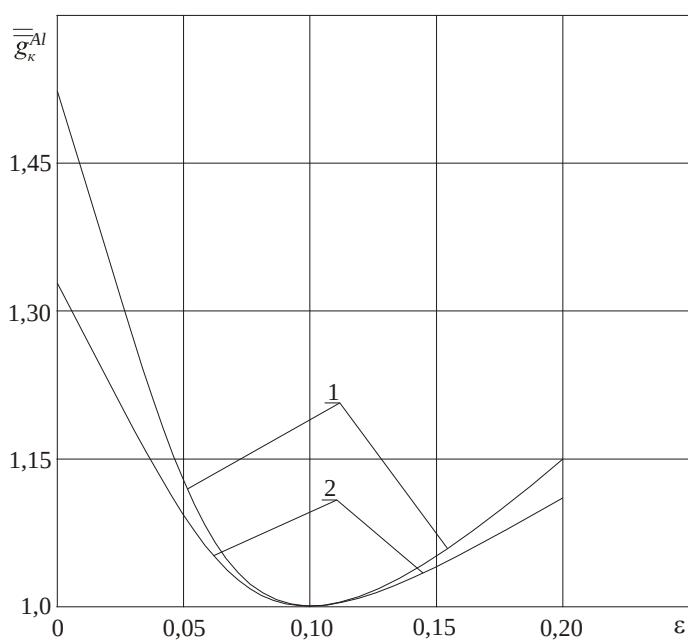


б)

Рисунок 3.111 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків ($\bar{g}_k^{Al} = \frac{g_k^{Al}}{g_k^{Al}|_{\varepsilon=\varepsilon_{g_{kmin}}}}$, де $\varepsilon_{g_{kmin}}$ – значення ε , при якому g_k досягає свого мінімального значення): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па.

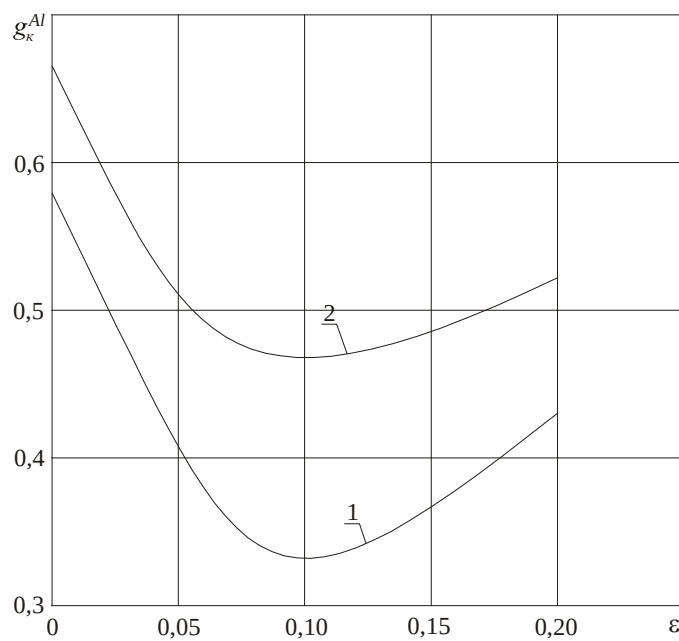


a)

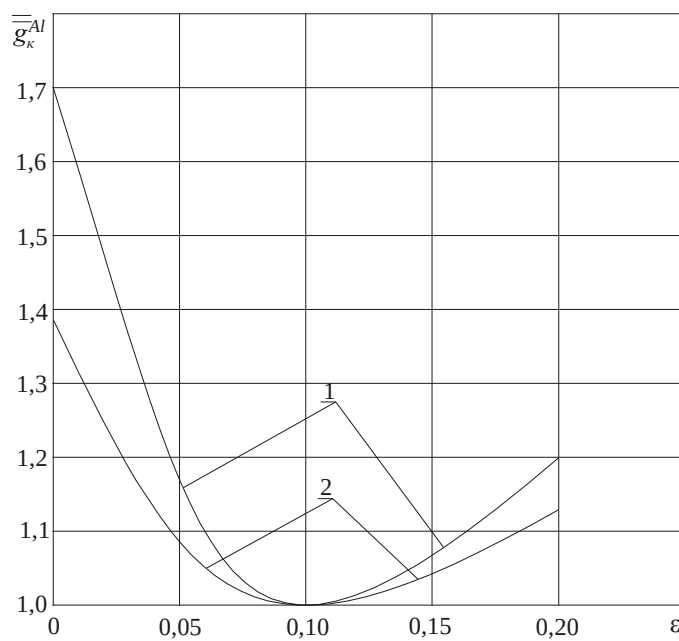


б)

Рисунок 3.112 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.111).

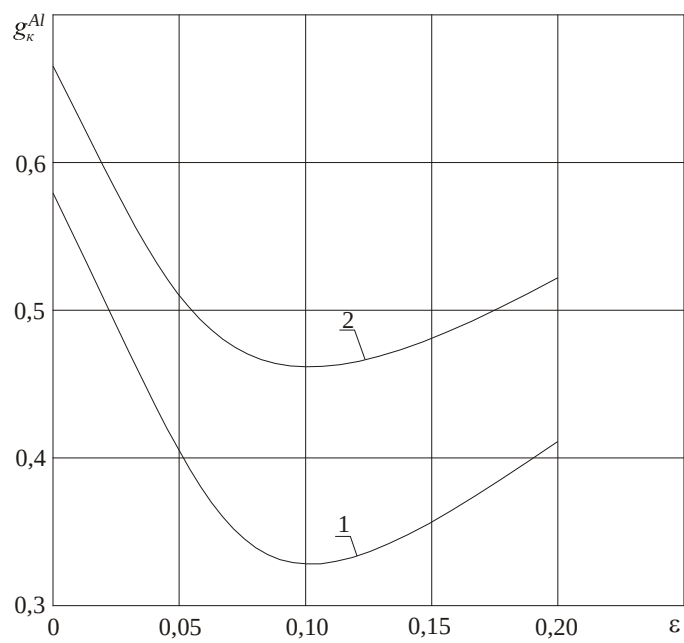


а)

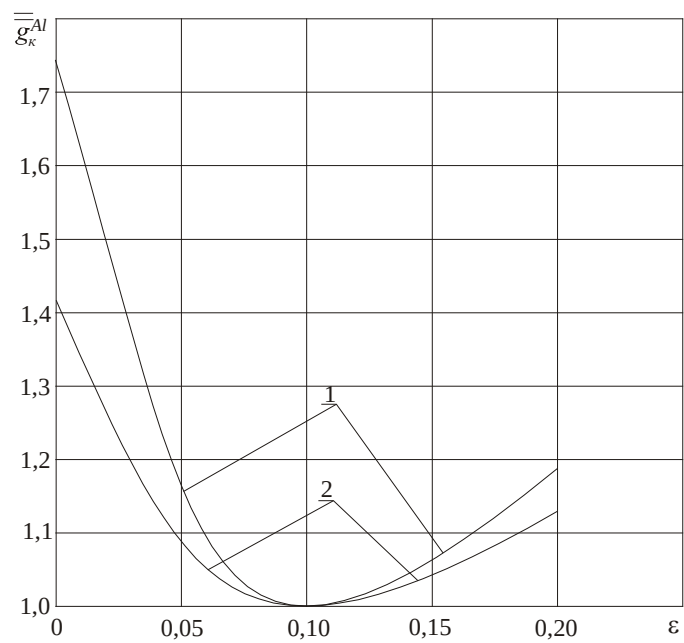


б)

Рисунок 3.113 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.111).



a)

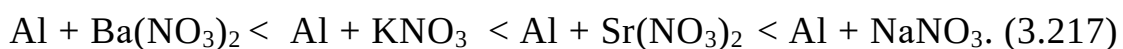


б)

Рисунок 3.114 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.111).

3.4 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

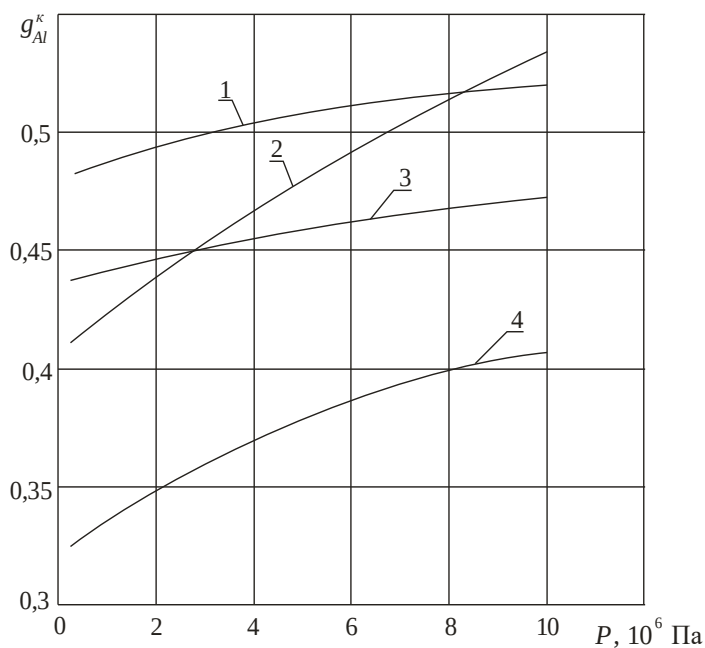
За даними розрахунків відносний масовий вміст неокисленого алюмінію g_{Al}^K в продуктах згорання розглядуваних сумішей поблизу верхньої концентраційної межі горіння (тут та нижче розглядається співвідношення компонентів тільки поблизу верхньої концентраційної межі (надлишок металевого пального), оскільки поблизу стехіометрії ($\alpha = 1,0$) та тим більше поблизу нижньої концентраційної межі горіння (надлишок окислювача) в продуктах згорання сумішей неокисленого металу не спостерігається) суттєво залежить від зовнішнього тиску (рис. 3.115а): при збільшенні P від 10^5 Па до 10^7 Па величина g_{Al}^K зростає у 1,1...1,5 разу. Крім того, за ступенем підсилення залежності $g_{Al}^K(P)$ суміші можна розташувати у ряд (рис. 3.115б):



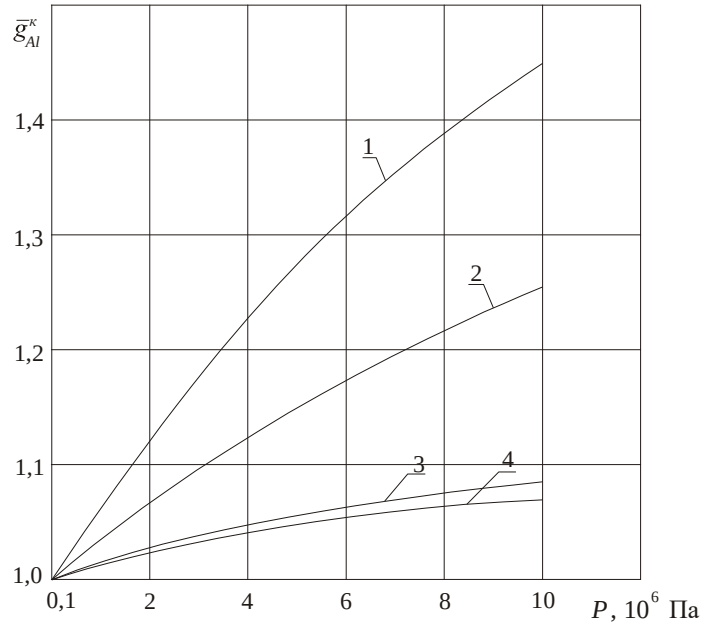
Зміна співвідношення компонентів також суттєво впливає на характер залежності $g_{Al}^K(P)$ незалежно від природи окислювача: наприклад, для суміші алюмінію з нітратом натрію збільшення вмісту окислювача (від $\alpha = 0,2$ до $\alpha = 0,35$; при $\alpha > 0,35 - g_{Al}^K \approx 0$ (відносна похибка менше 0,1 %)) призводить до суттєвого підсилення залежності $g_{Al}^K(P)$ (рис. 3.116).

Вплив добавок органічних речовин на відносний масовий вміст неокисленого алюмінію в продуктах згорання сумішей. Згідно з даними розрахунків, природа розглядуваних окислювачів не впливає на характер залежностей $g_{Al}^K(\varepsilon)$. Тому вплив величини добавки ε на відносний масовий вміст неокисленого алюмінію залежно від зовнішнього тиску розглядаються на прикладі широко використовуваних на практиці стехіометричних сумішей алюмінію з нітратом натрію (рис. 3.117 – 3.124).

З даних, представлених на рис. 3.117 – 3.120 видно, що із збільшенням зовнішнього тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па відбувається зростання відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання суміші у 1,02...1,12 разу для усіх розглядуваних органічних речовин, тобто вплив тиску на g_{Al}^K є слабким. Крім того, для тисків $P = 10^5...10^7$ Па збільшення вмісту добавки у суміші ε призводить до зменшення значень g_{Al}^K (рис. 2.121 – 3.124): у 1,02...1,12 разу – для парафіну; у 1,22...1,25 разу – для стеарину; у 1,19...1,49 разу – для нафталіну; у 1,16...1,20 разу – для добавки антрацену. При цьому збільшення зовнішнього тиску у досліджуваному діапазоні $P = 10^5...10^7$ Па для усіх значень $\varepsilon = 0,05...0,20$ призводить до підсилення залежностей $g_{Al}^K(\varepsilon)$.

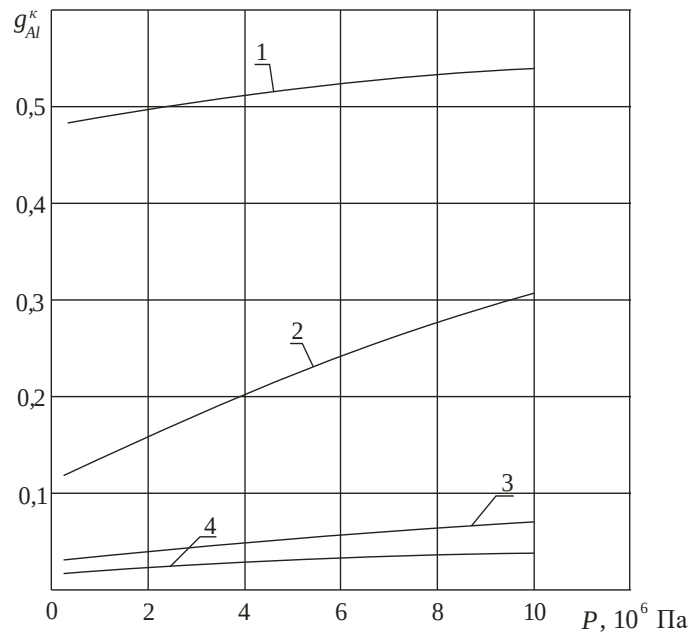


a)

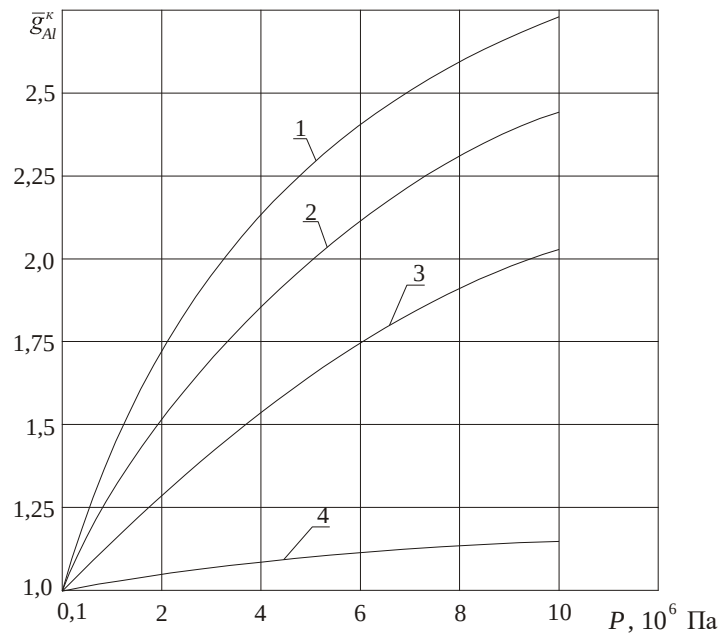


б)

Рисунок 3.115 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію $\bar{g}_{Al}^{\kappa}$ в продуктах згорання сумішей поблизу верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\bar{g}_{Al}^{\kappa} = \frac{g_{Al}^{\kappa}}{g_{Al}^{\kappa}|_{P=10^5 \text{ Па}}}$, $\alpha = \alpha_{BIII} = 0,2$): 1 – Al + NaNO₃, 2 – Al + Sr(NO₃)₂, 3 – Al + KNO₃, 4 – Al + Ba(NO₃)₂.

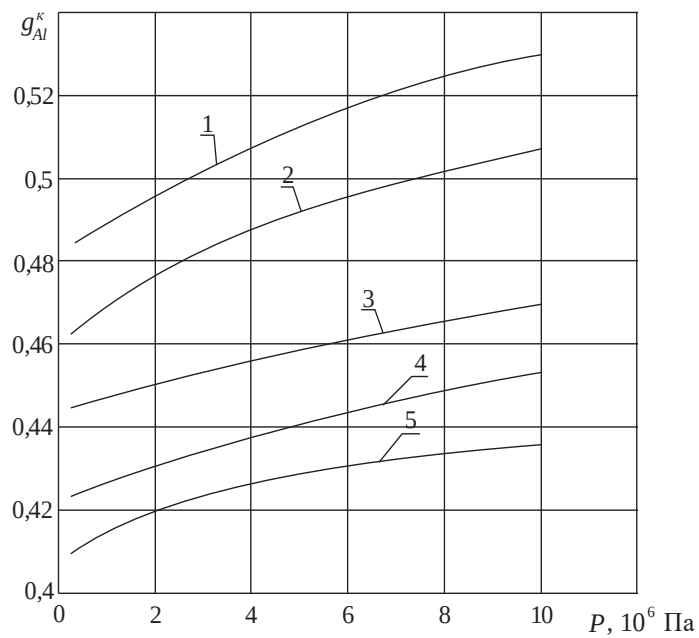


а)

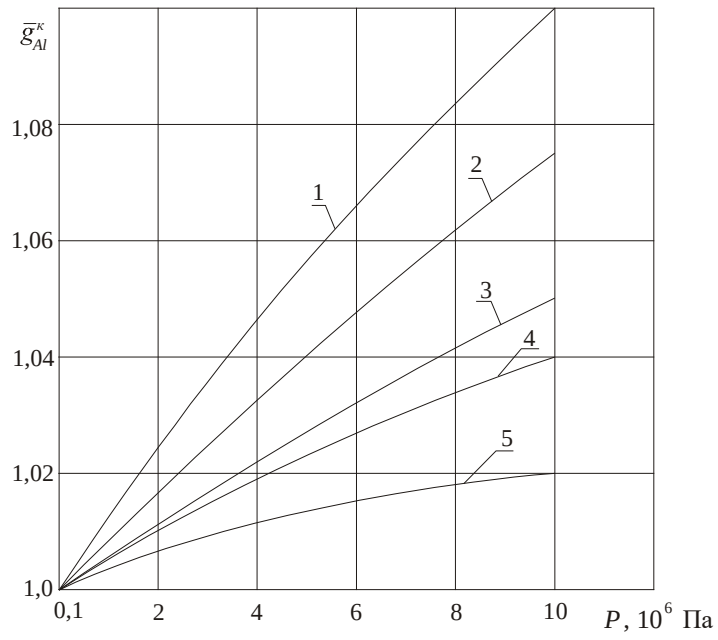


б)

Рисунок 3.116 – Вплив співвідношення компонентів у суміші алюмінію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах її згорання від зовнішнього тиску: а) – 1 – $\alpha = 0,2$, 2 – $\alpha = 0,25$, 3 – $\alpha = 0,3$, 4 – $\alpha = 0,35$; б) – 1 – $\alpha = 0,35$, 2 – $\alpha = 0,3$, 3 – $\alpha = 0,25$, 4 – $\alpha = 0,2$.

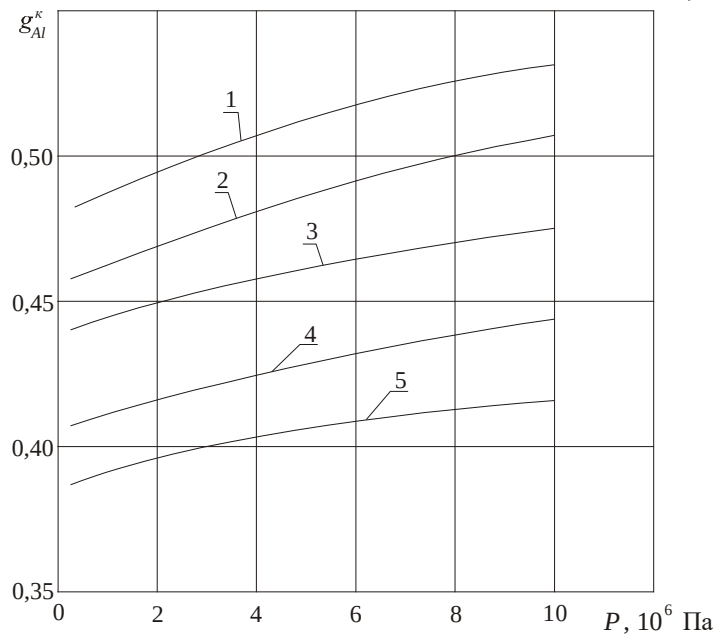


а)

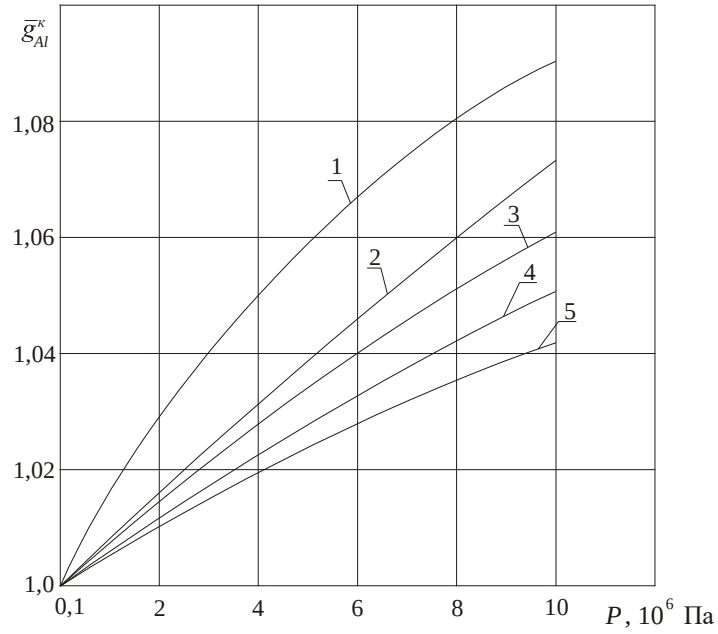


б)

Рисунок 3.117 – Вплив добавки парафіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію у продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2$):
 1 – $\varepsilon = 0$, 2 – $\varepsilon = 0,05$, 3 – $\varepsilon = 0,10$, 4 – $\varepsilon = 0,15$, 5 – $\varepsilon = 0,20$; а) – g_{Al}^{κ} ; б) – $\bar{g}_{\text{Al}}^{\kappa}$.

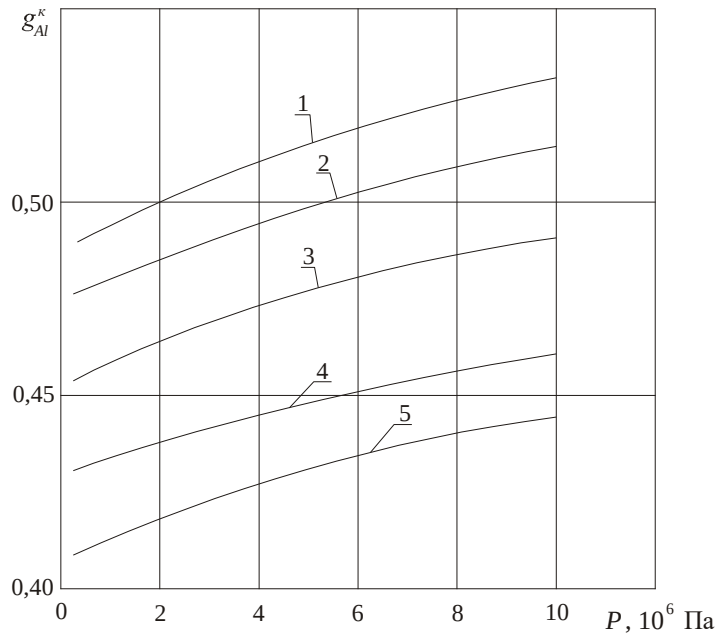


а)

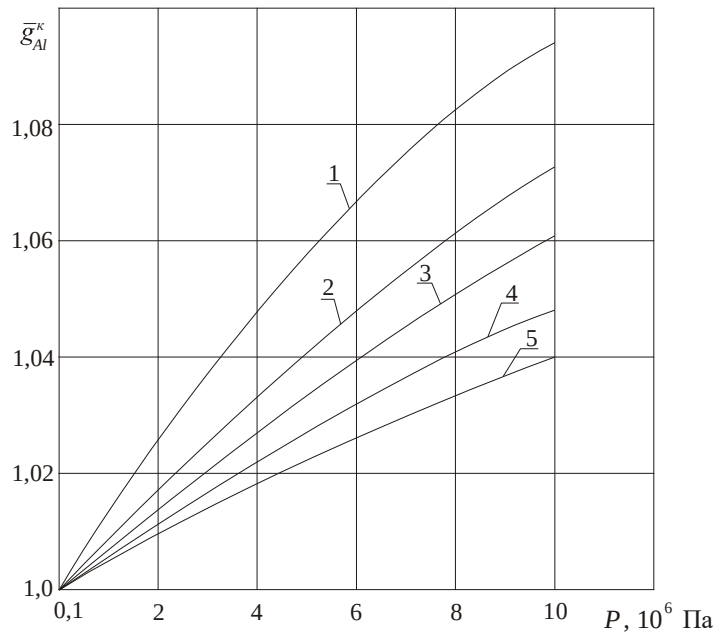


б)

Рисунок 3.18 – Вплив добавки стеарину на залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію у продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha_{BIII} = 0,2$) від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.117).

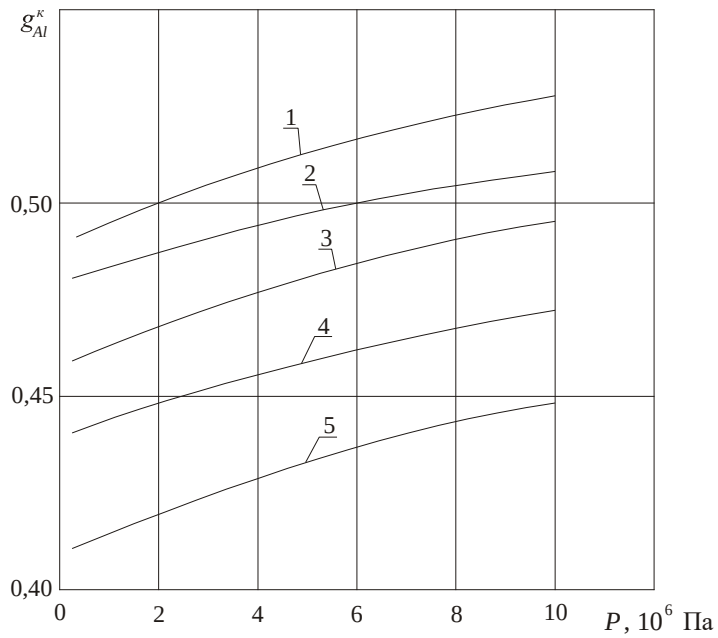


а)

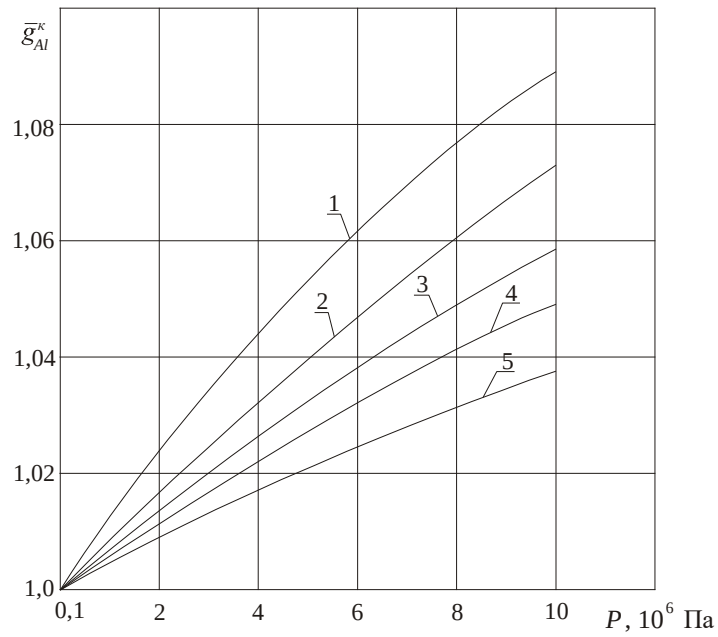


б)

Рисунок 3.119 – Вплив добавки нафталіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію у продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2$) від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.117).

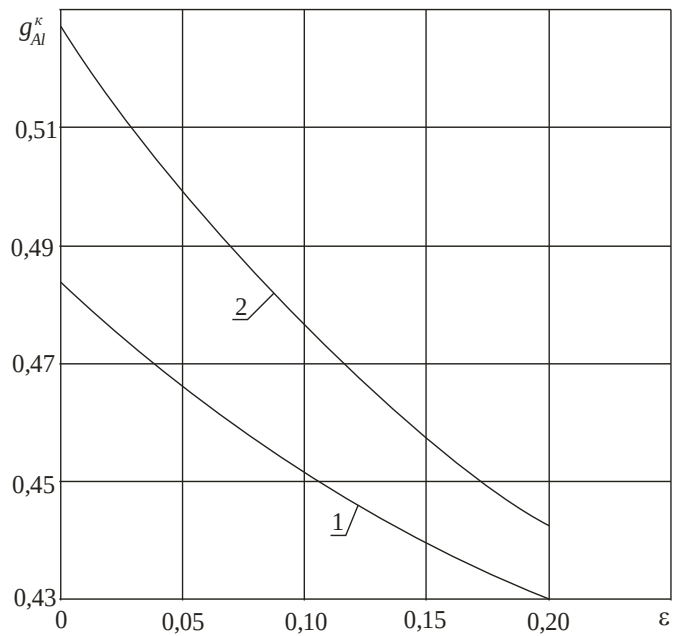


а)

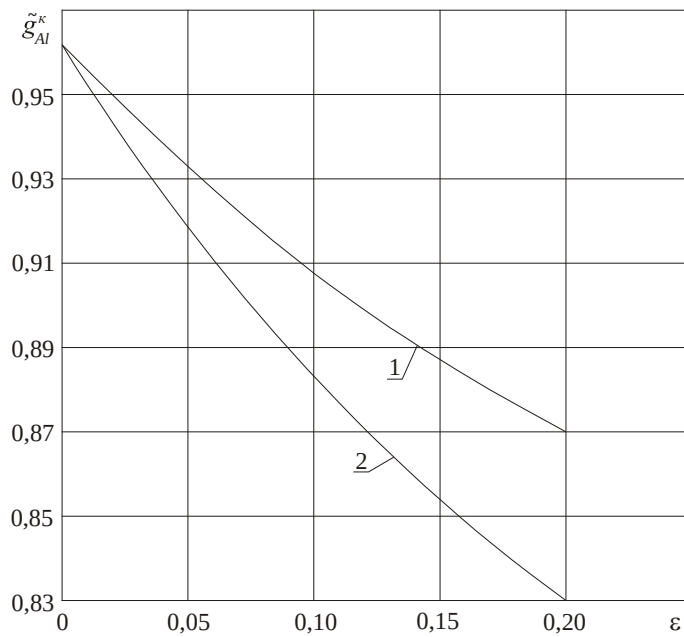


б)

Рисунок 3.120 – Вплив добавки антрацену на залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію у продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha_{BIII} = 0,2$) від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.117).

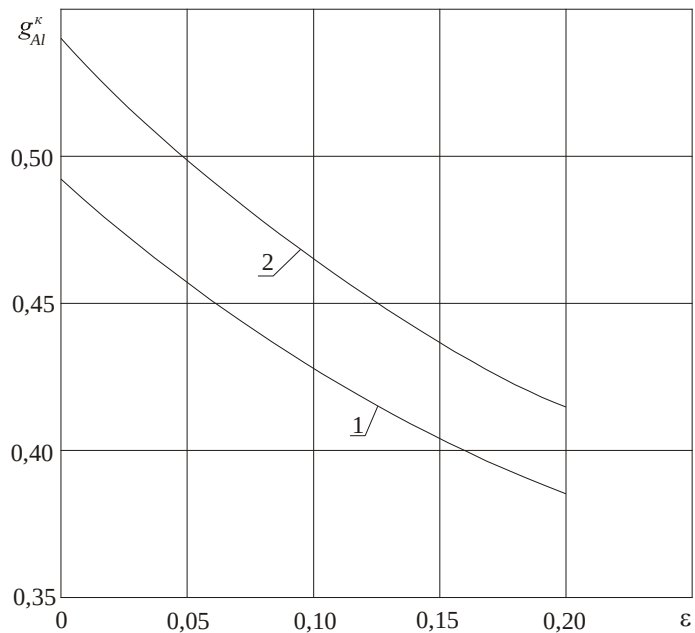


а)

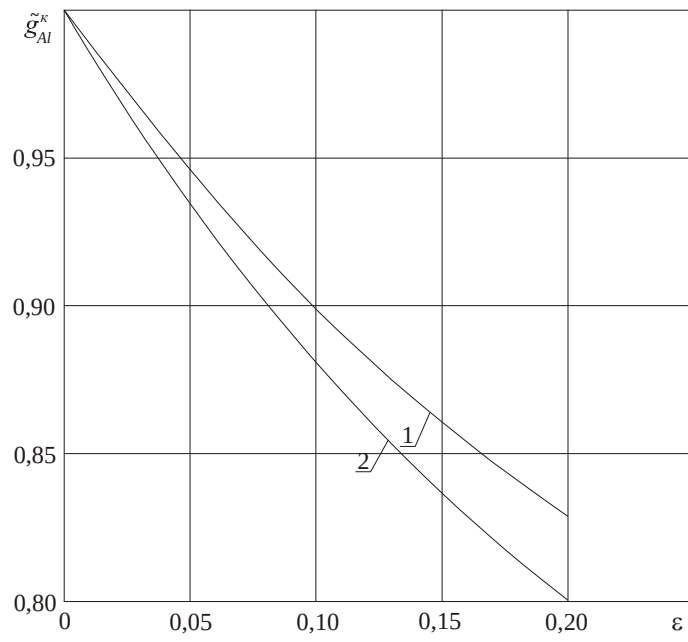


б)

Рисунок 3.121 — Залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків ($\tilde{g}_{\kappa} = \frac{g_{\kappa}}{g_{\kappa}|_{\epsilon=0}}$, $\alpha = 0,2$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па.

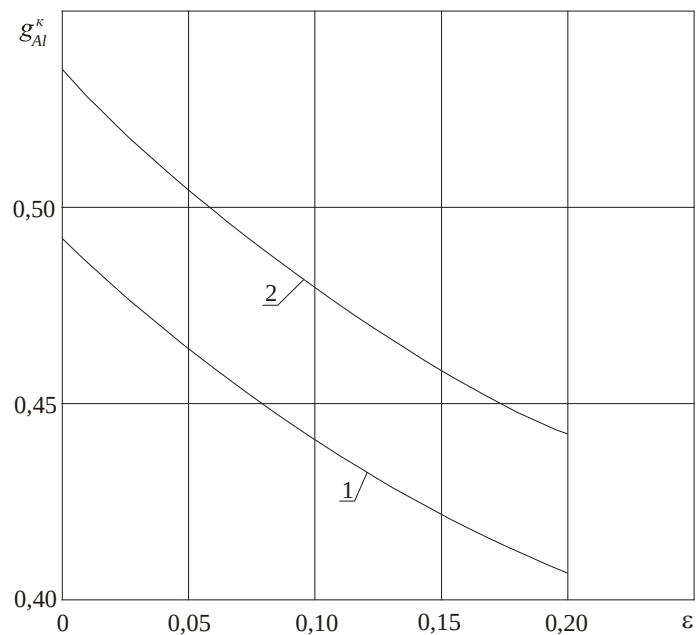


а)

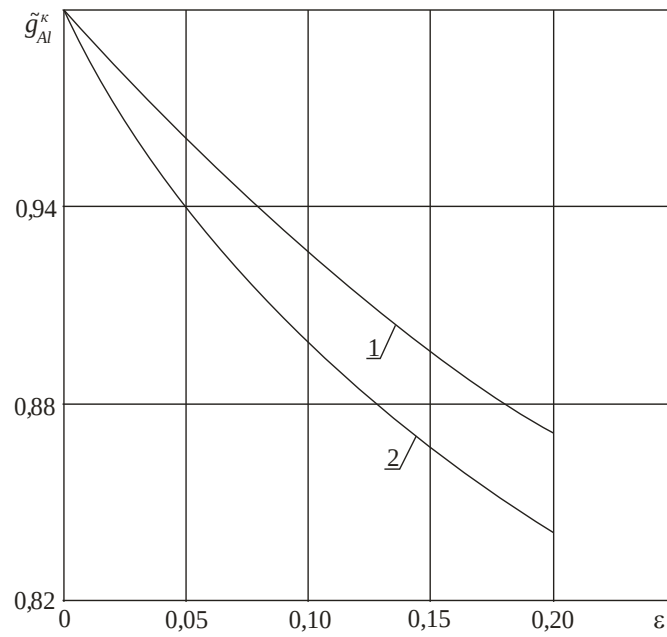


б)

Рисунок 3.122 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

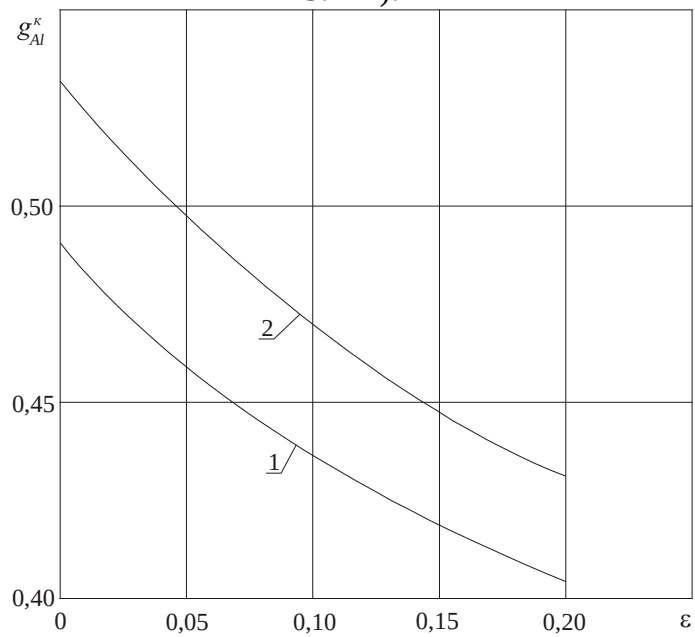


а)

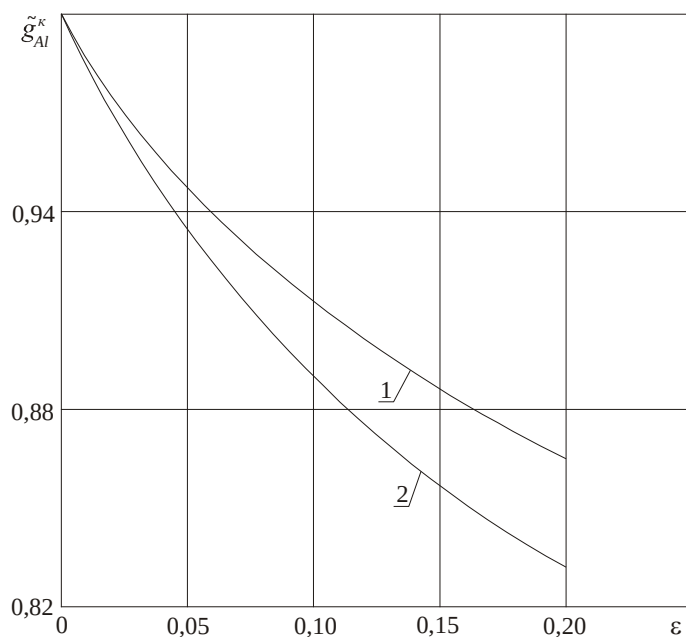


б)

Рисунок 3.123 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).



а)



б)

Рисунок 3.124 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання стехіометричної суміші алюмінію з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

3.5 Діапазони зміни температури та складу продуктів згорання сумішей магнію з нітратом калію

Оскільки розглядувані суміші в своєму складі мають один і той же метал (магній), а в якості окислювачів – KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, то при підвищених температурах аж до згорання вказані системи поводитимуться подібно, але при різних температурах (ендотермічне розкладання нітратів з утворенням газоподібних і конденсованих продуктів, екзотермічне окислення магнію в цих продуктах і ін.). Тому ми найбільш детально проаналізуємо результати термодинамічних розрахунків зміни температури і складу продуктів згорання в залежності від α та P , наприклад, для сумішей $\text{Mg} + \text{KNO}_3$ та $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$, а для інших сумішей ($\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) – розглянемо тільки такі важливі характеристики для прогнозування їх можливих пожежонебезпечних властивостей, як температура продуктів згорання і вміст в них високотемпературного конденсату.

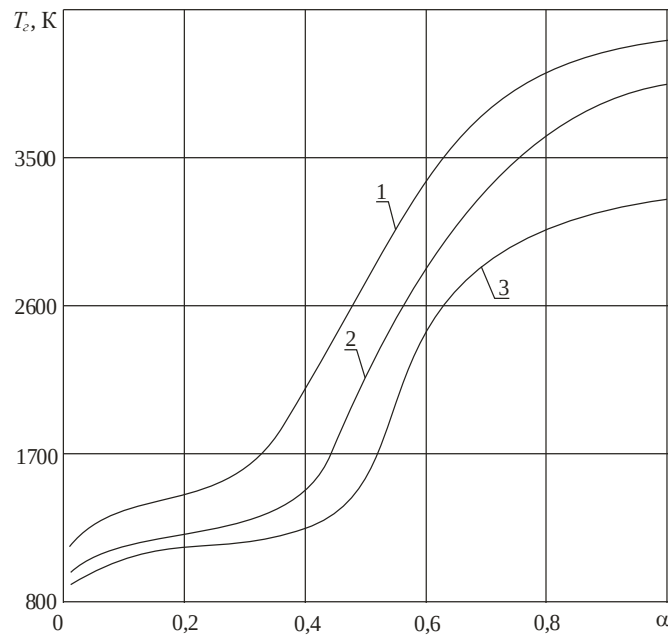
При розрахунках враховувалася можливість утворення наступних газоподібних і конденсованих продуктів: гази – O^r , N^r , Mg^r , N_4^r , O_2^r , O_3^r , N_2^r , N_3^r , NO^r , NO_2^r , N_2O^r , Mg^r , Mg_2^r , MgO^r , K_2^r , KO^r , K_2O^r , $K_2O_2^s$; конденсати – Mg^k , K^k , MgO^k , K_2O^k .

Температура продуктів згорання. За даними термодинамічних розрахунків температура продуктів згорання істотно залежить від коефіцієнта надлишку окислювача в суміші і тиску (рис. 3.125) і має максимум T_{max} . В інтервалі тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па цей максимум розташований в області $\alpha = 1,0 \dots 1,15$. Зміна тиску від 10^5 до 10^7 Па (до $\alpha = 3,0$) призводить до зростання температури, і T_{max} збільшується з 3080 до 4150 К.

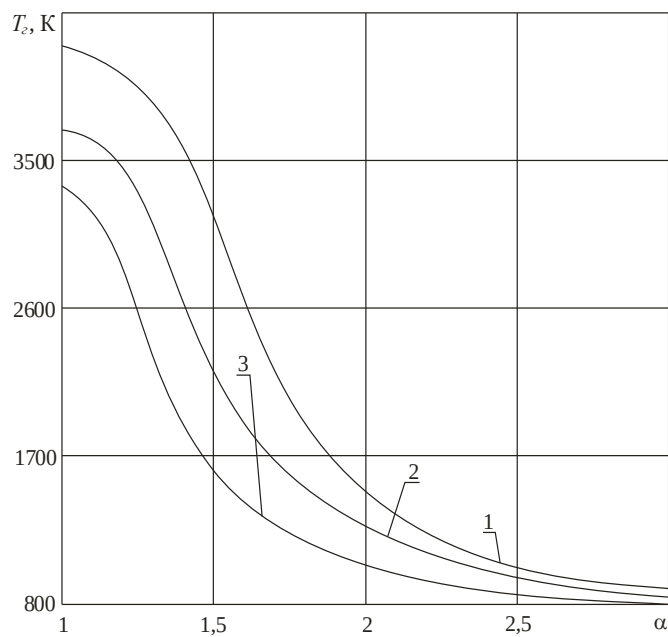
Склад продуктів згорання. Якісний і кількісний склад газоподібних і конденсованих продуктів згорання сильно залежить від α і P . За даними розрахунків, в газоподібних і конденсованих продуктах згорання містяться десятитисячні частки N^r , NO_2^r , тисячні – Mg_2^r , K_2^r , соті – O^r , NO^r , KO^r , K^k , десяти – Mg^r , K^r , O_2^r , N_2^s , MgO^r , MgO^k , Mg^k , K_2O^k .

Поява в продуктах згорання в помітних кількостях атомарного і молекулярного кисню спостерігається лише при $\alpha > 1,0$ (рис. 3.126), а вміст конденсованих магнію і оксиду калію можливий відповідно при $\alpha = 0,01 \dots 0,30$ та $\alpha > 2,0$ (рис. 3.127). Із збільшенням α (от $\alpha = 1,0$) частка молекулярного кисню в продуктах згорання збільшується аж до $\alpha = 3,0$ (рис. 3.126). При цьому характер впливу тиску на вміст молекулярного кисню в продуктах згорання неоднаковий для різних співвідношень компонентів. Невелика кількість атомарного кисню в продуктах згорання спостерігається тільки при $\alpha = 0,6 \dots 2,2$ і збільшується при знижених тисках (рис. 3.126). При тиску $P = 10^5$ Па максимум вмісту атомарного

кисню досягається при $\alpha = 1,4$, а при тиску $P = 10^7$ Па – при $\alpha = 1,2$. Вміст молекулярного азоту із зростанням α і тиску збільшується аж до $\alpha = 3,0$ (рис. 3.126). При співвідношеннях до $\alpha = 2,0$ в продуктах згорання є газоподібний магній, залежність вмісту якого від α має максимум, що зміщується у бік великих α (рис. 3.126): при тиску $P = 10^5$ Па максимум вмісту газоподібного магнію відповідає $\alpha = 0,23$, при $P = 10^7$ Па – при $\alpha = 0,34$. Газоподібний MgO^g в продуктах згорання спостерігається в області $\alpha = 0,35 \dots 1,9$, зменшується із збільшенням тиску і має максимум, що зміщується у бік великих α при збільшенні тиску. Вміст конденсованого магнію спостерігається при $\alpha = 0,15 \dots 0,35$ і зростає із збільшенням тиску (рис. 3.127). При цьому із збільшенням α вміст його в продуктах згорання різко зменшується. В продуктах згорання в значних кількостях спостерігається оксид магнію (рис. 3.127). Залежність вмісту конденсованого оксиду магнію має максимум при $\alpha = 0,95$. При всіх тисках на висхідній гілці кривої до $\alpha = 0,4$ і на низхідній гілці кривої з $\alpha = 2,1$ вміст оксиду магнію в продуктах згорання не залежить від α . В продуктах згорання при $\alpha = 2,1$ утворюється оксид калію, вміст якого залежить від тиску і збільшується при підвищенні його.

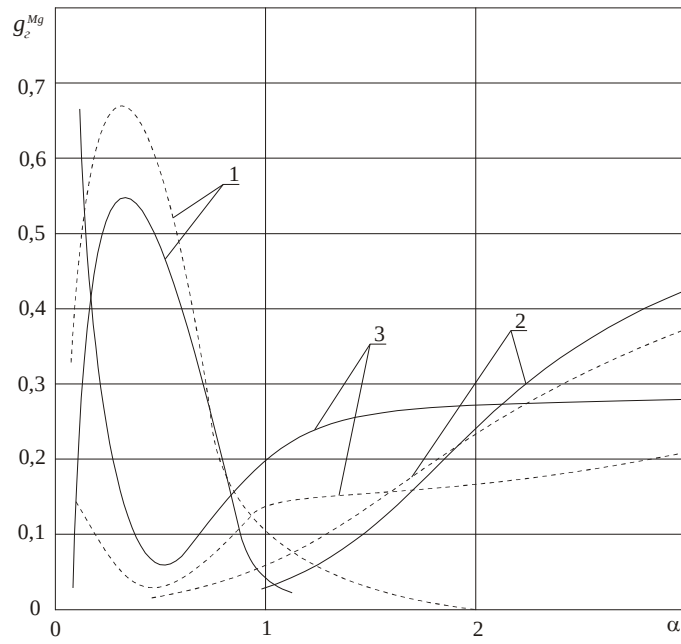


а)

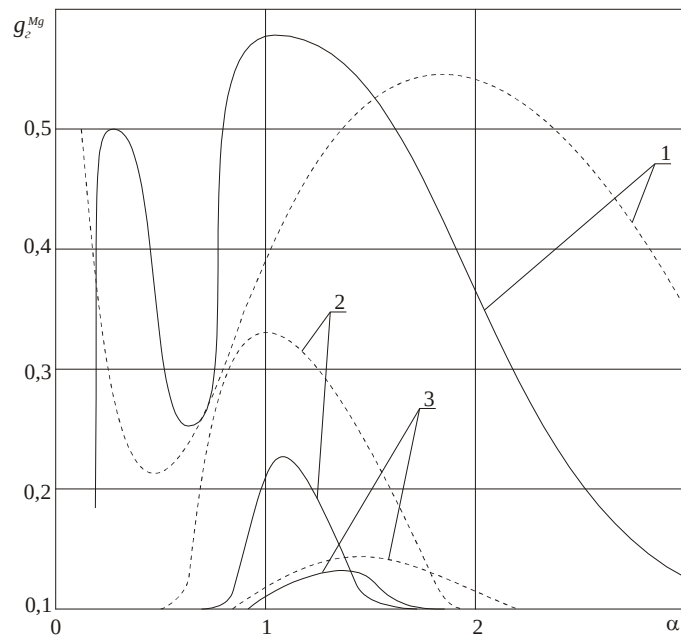


б)

Рисунок 3.125 – Залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом калію від коефіцієнта надлишку окислювача при тиску: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па; 3 – $P = 10^5$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 3,0$.



а)



б)

Рисунок 3.126 – Залежність від α об'ємного вмісту g_r газоподібних продуктів згорання суміші магнію з нітратом калію: а) – газоподібні продукти Mg^r (1), O_2^r (2), N_2^r (3); б) – газоподібні продукти K^r (4), MgO^r (5), O^r (6): — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; ————— — при тиску $P = 10^7$ Па.

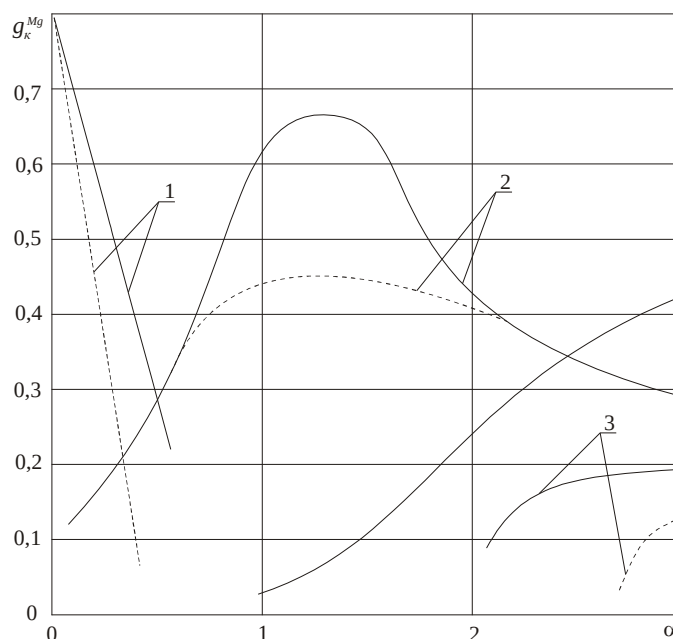


Рисунок 3.127 – Залежність від α вміст масової частки конденсованих продуктів згорання системи $\text{Mg} + \text{KNO}_3$: 1 – Mg^k ; 2 – MgO^k ; 3 – K_2O^k ; – – – – – при тиску $P = 10^5$ Па; ————— – при тиску $P = 10^7$ Па.

Окрім цього, аналіз розрахункових даних дозволяє зробити висновок, що за складом продуктів згорання можливо виокремити три характерні діапазони значень відповідного параметра α (табл. 3.14).

Таблиця 3.14 – Якісний склад кінцевих продуктів згорання суміші магнію з нітратом калію при різних значеннях α і P

Діапазон зміни α	Діапазон зміни температури при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па, К	Основні продукти згорання	
		Газоподібні	Конденсовані
0,01...0,5	1060...3000	K^r , N_2^g , Mg^r	MgO^k , Mg^k
0,5...2,0	2640...2900	K^r , N_2^r , O_2^g , MgO^r	MgO^k
2,0...3,0	580...2340	K^r , N_2^g , O_2^r	MgO^k , K_2O^k

Примітка: Кисень в атомарному стані з'являється при $\alpha = 0,6 \dots 2,2$.

Така класифікація є важливою для подальшої оцінки пожежонебезпечних властивостей, моделювання поведінки сумішей у різних умовах та оптимізації їх складу з урахуванням заданих критеріїв безпеки.

3.6 Діапазони зміни температури і складу продуктів згорання сумішей магнію з нітратом натрію

При розрахунках враховувалася можливість утворення тільки тих газоподібних і конденсованих продуктів, для яких в даний час відомі термодинамічні функції: гази – O, N, Mg, N₄, O₂, O₃, N₂, N₃, NO, NO₂, N₂O, Mg, MgO, Na₂, NaO, Na₂O, N₂O₂; конденсати – Mg^к, Na^к, MgO^к, Na₂O^к.

Температура продуктів згорання. За даними термодинамічного розрахунку рівноважна температура продуктів згорання істотно залежить від коефіцієнта надлишку окислювача в суміші і тиску (рис. 3.128) і має максимум T_{max} . В інтервалі тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па цей максимум розташований в області $\alpha = 0,9 \dots 1,0$. Зміна тиску від 10^5 до 10^7 Па (до $\alpha = 4,0$) призводить до зростання температури, та T_{max} відповідно збільшується з 3120 до 4270 К.

Склад продуктів згорання. Якісний і кількісний рівноважний склад газоподібних і конденсованих продуктів згорання сильно залежить від коефіцієнта надлишку окислювача α . За даними розрахунку в газоподібних і конденсованих продуктах згорання містяться десятитисячні частки N, NO₂, тисячні – Mg₂, Na₂, соті – O, NO, NaO, Na^к, десятки – Mg, Na, O₂, N₂, MgO, MgO^к, Mg^к, Na₂O^к. Поява в продуктах згорання в помітних кількостях атомарного і молекулярного кисню спостерігається лише при $\alpha > 1,0$ (рис. 3.129, 3.130), а вміст конденсованих магнію і оксиду натрію можливий відповідно при $\alpha = 0,10 \dots 0,30$ та $\alpha > 2,0$. Із збільшенням α (від $\alpha = 1,0$) частка молекулярного кисню в продуктах згорання збільшується до насичення при $\alpha = 4,0$ (рис. 3.130). При цьому характер впливу тиску на вміст молекулярного кисню в продуктах згорання неоднаковий для різних співвідношень компонентів. Невелика кількість атомарного кисню в

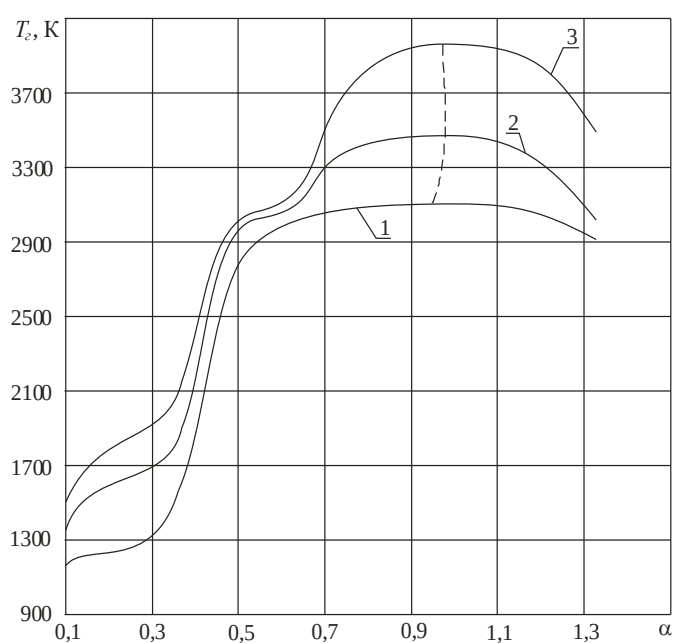
продуктах згорання спостерігається тільки при $\alpha = 0,6...2,2$ і збільшується при знижених тисках (рис. 3.129). При тиску 10^5 Па максимум вмісту атомарного кисню досягається при $\alpha = 1,4$, а при тиску $P = 10^7$ Па максимум вмісту атомарного кисню спостерігається при $\alpha = 1,2$. Вміст молекулярного азоту із зростанням α і тиску збільшується до насичення при $\alpha = 4,0$ (рис. 3.130). Вміст газоподібного натрію залежно від співвідношення компонентів має складну залежність з максимумами і мінімумами (рис. 3.129). Із збільшенням тиску екстремальні точки зсовуються. Так, при $P = 10^5$ Па $\alpha_{min} = 0,25$, а при $P = 10^7$ Па $\alpha_{min} = 0,32$; $\alpha_{max} = 1,9$ при $P = 10^5$ Па и $\alpha_{max} = 1,1$ при $P = 10^7$ Па.

При співвідношеннях до $\alpha = 2,0$ в продуктах згорання є газоподібний магній, залежність вмісту якого від α має максимум, що зміщується у бік великих α (рис. 3.130). При тиску $P = 10^5$ Па максимум вмісту газоподібного магнію відповідає $\alpha = 0,25$, при $P = 10^7$ Па – $\alpha = 0,35$. Газоподібний MgO в продуктах згорання спостерігається в області $\alpha = 0,35...1,9$, зменшується із збільшенням тиску і має максимум, що зміщується у бік великих α при збільшенні тиску (рис. 3.129). Вміст конденсованого магнію зростає із збільшенням тиску можливо при $\alpha = 0,10...0,30$ (рис. 3.131). При цьому із збільшенням α вміст його в продуктах згорання різко зменшується.

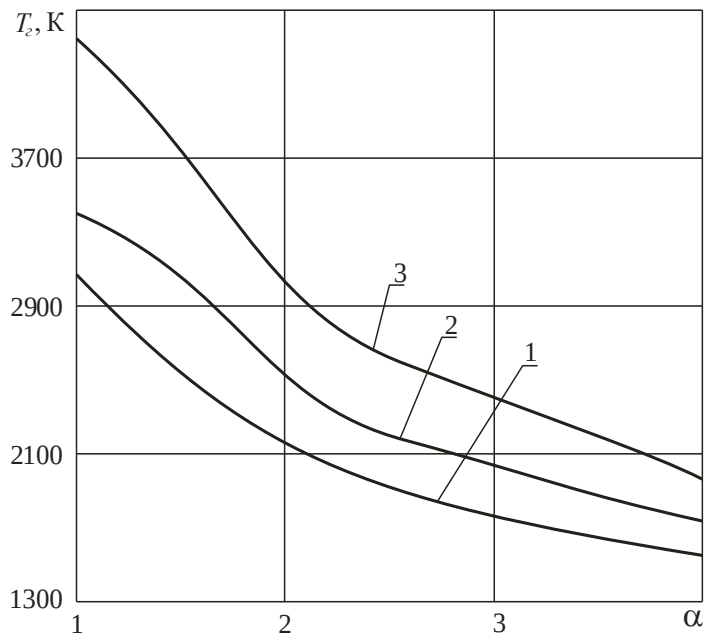
В продуктах згорання в значних кількостях спостерігається оксид магнію (рис. 3.131). Залежність вмісту конденсованого оксиду магнію має максимум при $\alpha = 1,0$. При всіх тисках на висхідній гілці кривої до $\alpha =$

0,5 і на низхідній гілці кривої з $\alpha = 2,0$ вміст оксиду магнію в продуктах згорання не залежить від α .

В продуктах згорання при $\alpha = 2,0$ утворюється оксид натрію, вміст якого залежить від тиску і збільшується при підвищенні його, досягаючи насичення при $\alpha = 4,0$ для всіх тисків (рис. 3.131). Окрім цього, з даних по складу продуктів згорання можна виділити три характерні діапазони по α (табл. 3.17).



а)



б)

Рисунок 3.128 – Залежність рівноважної температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача при тиску $P = 10^5$ Па (1), 10^6 Па (2), 10^7 Па (3): а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,5$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,5 \dots 6,0$.

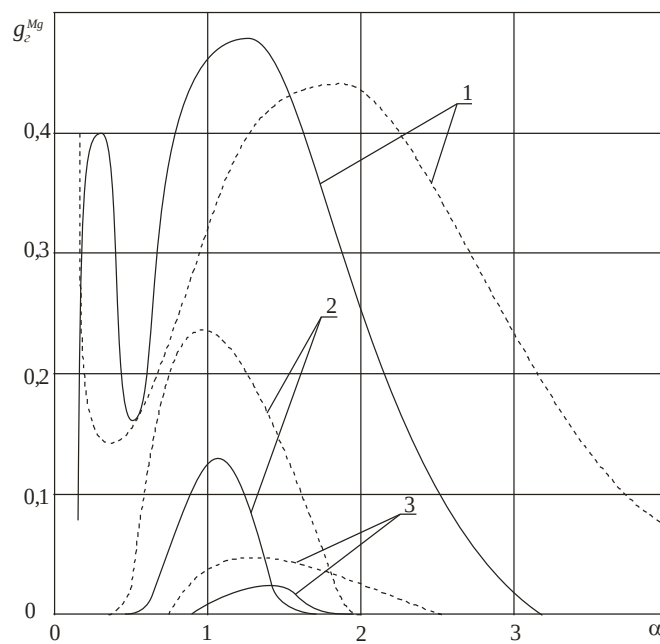


Рисунок 3.129 – Залежність від α об'ємного вмісту Na^+ (1), MgO^+ (2), O^+ (3), в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; ————— — при тиску $P = 10^7$ Па.

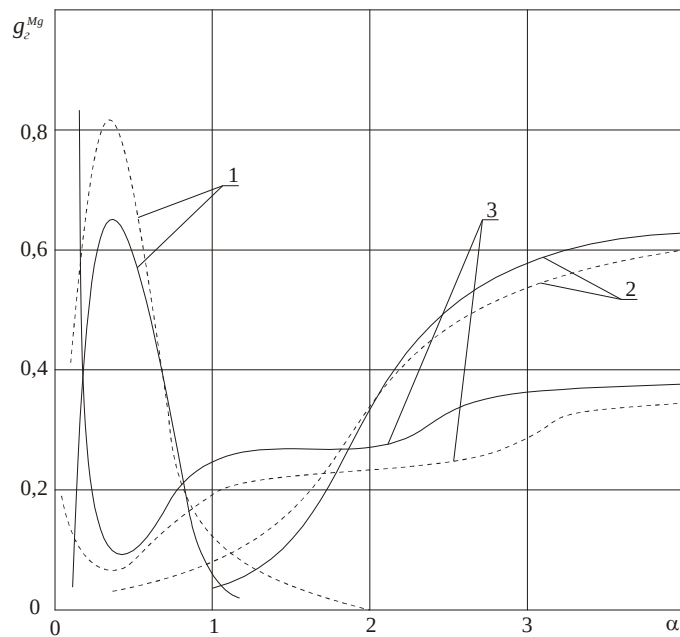


Рисунок 3.130 – Залежність від α об'ємного вмісту Mg^{I} (1), O_2^{I} (2), N_2^{e} (3), в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; ————— при тиску $P = 10^7$ Па.

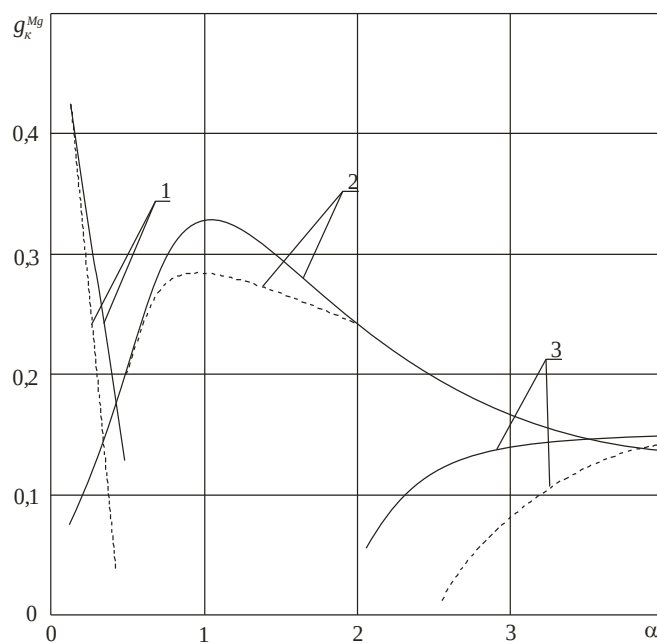


Рисунок 3.131 – Залежність від α масової частки Mg^{K} (1), MgO^{K} (2), $\text{Na}_2\text{O}^{\text{K}}$ (3) в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; ————— при тиску $P = 10^7$ Па.

Таблиця 3.15 – Якісний склад кінцевих продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію при різних значеннях α і P

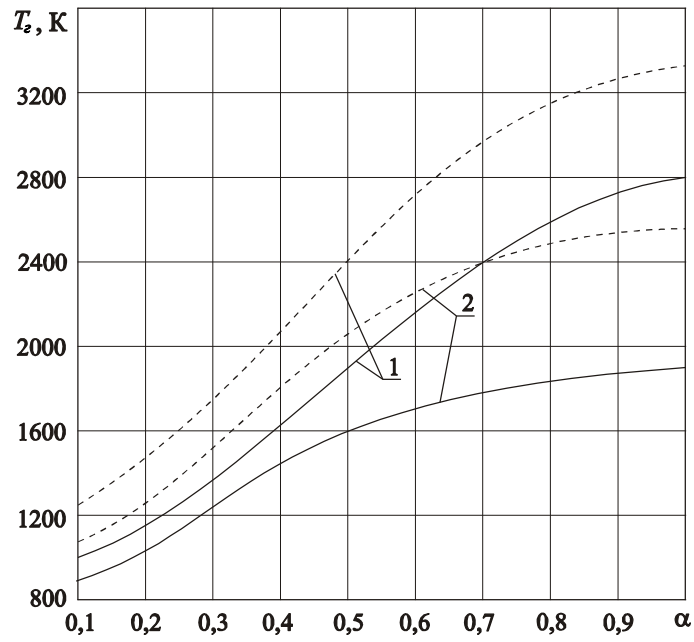
Діапазон зміни α	Діапазон зміни температури при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па, К	Основні продукти згорання	
		Газоподібні	Конденсовані
0,1...0,5	1160...3100	Na, N ₂ , Mg	MgO, Mg
0,5...2,0	2740...3000	Na, N ₂ , O ₂ , MgO	MgO
2,0...6,0	1600...2900	Na, N ₂ , O ₂	MgO, Na ₂ O

Примітка: Кисень в атомарному стані з'являється при $\alpha = 0,6 \dots 2,2$.

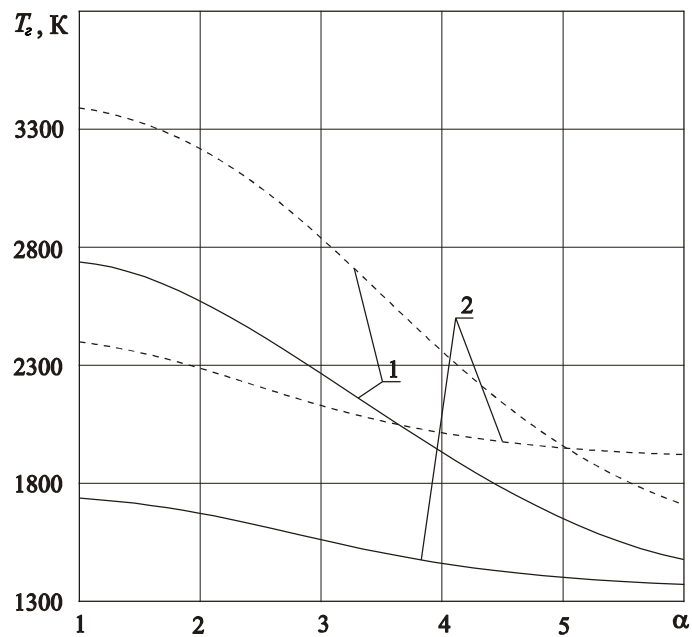
3.7 Вплив добавок парафіну, стерину, нафталіну та антрацену на температуру та склад продуктів згорання сумішей магнію з нітратом натрію

Температуру і склад продуктів згорання знаходили в результаті термодинамічних розрахунків, аналогічних розрахункам для подвійної суміші. При цьому, разом з вказаним вище передбачуваним складом продуктів згорання, враховувалася також наявність наступних з'єднань, для яких в даний час відомі термодинамічні функції: гази – H, C, H₂, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, NHO, C₂, C₃, CO, CO₂, C₃O₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, CHO, CON₂, CN, CHN, C₂N, C₂H₂, C₂H₄, C₂N₂, MgH, MgOH, MgO₂H₂, NaOH, Na₂O₂H₂, NaN; конденсати – C^к, NaOH^к, H₂O^к.

З даних термодинамічних розрахунків температури продуктів згорання сумішей магній + нітрат натрію + парафін, стеарин, нафталін, антрацен впливає, що введення добавок розглядуваних органічних речовин в суміш магнію з нітратом натрію не призводить до істотної зміни загального характеру залежності температури продуктів згорання від коефіцієнта надлишку окислювача і тиску (рис. 3.132 – 3.135), розглянутого вище для подвійної суміші. Така стабільність температурного профілю дозволяє розглядати ці суміші як термодинамічно передбачувані, що є важливим фактором при їх практичному застосуванні, зокрема в умовах, де необхідна контрольована теплова дія або прогнозована енергетична характеристика.

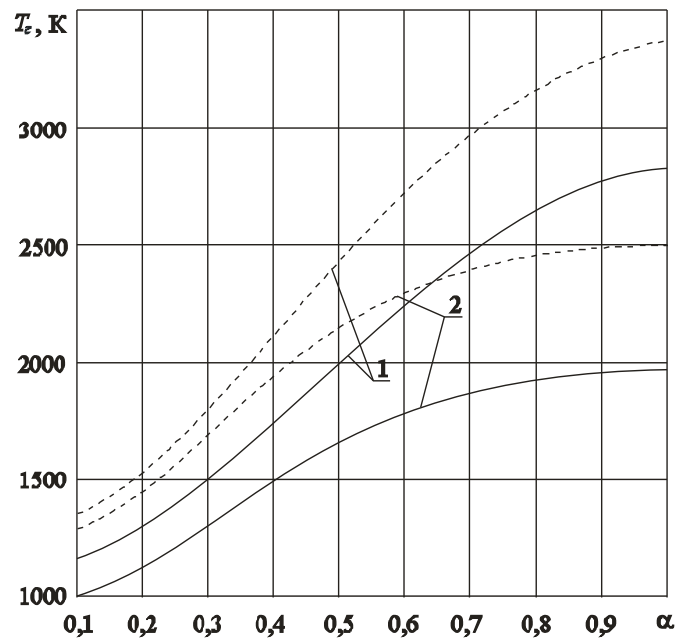


а)

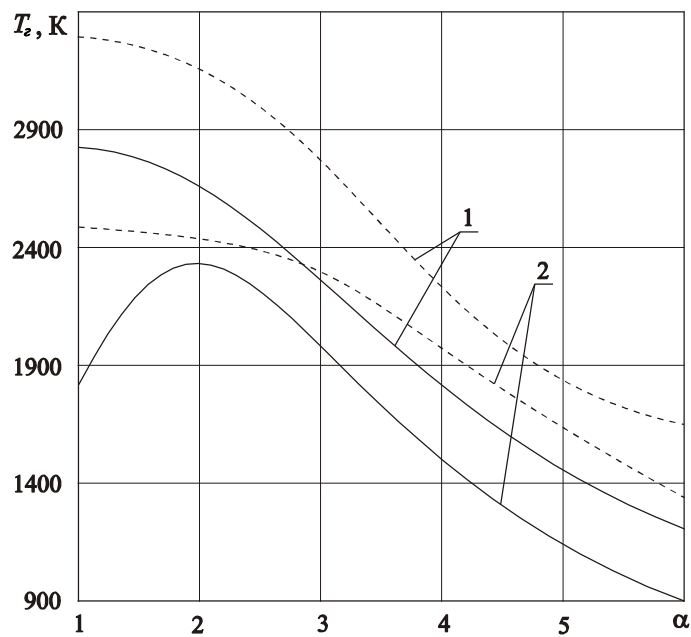


б)

Рисунок 3.132 – Вплив добавок парафіну на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача: 1 – 4 % парафіну; 2 – 20 % парафіну; — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; — — — — — при тиску $P = 10^7$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 5,0$.

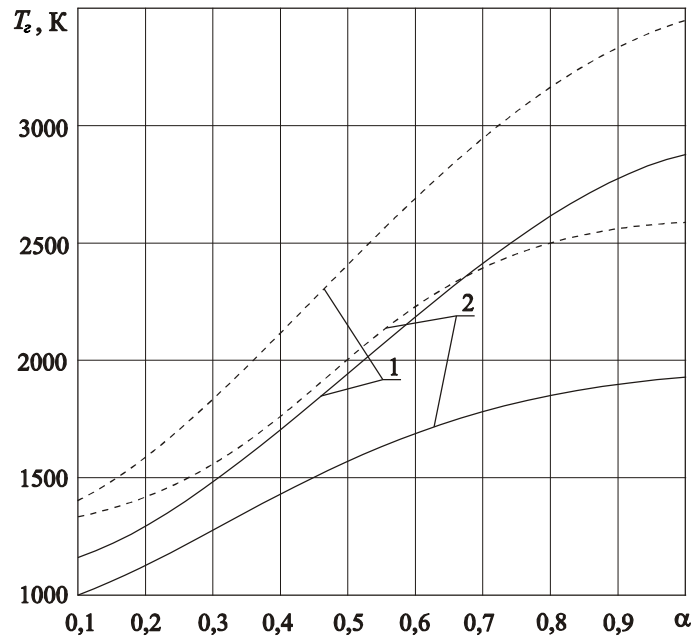


а)

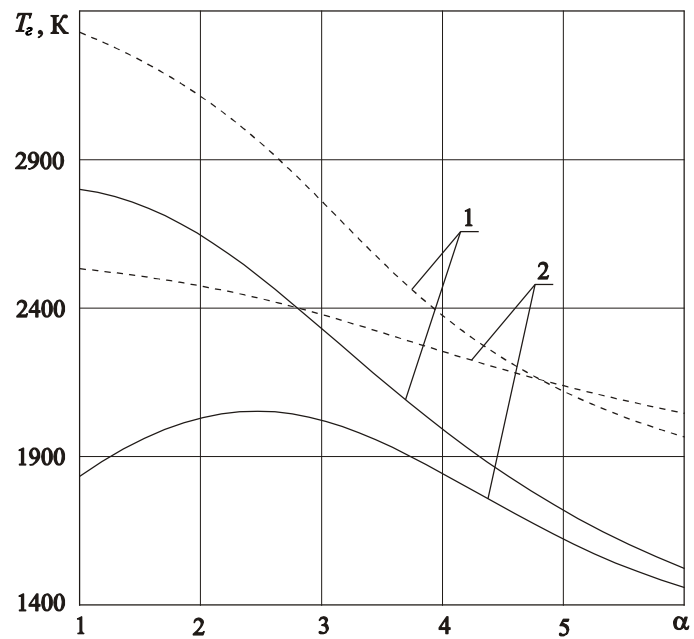


б)

Рисунок 3.133 – Вплив добавок стеарину на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача: 1 – 5 % стеарину; 2 – 20 % стеарину; ————— – при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - – при тиску $P = 10^7$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 6,0$.

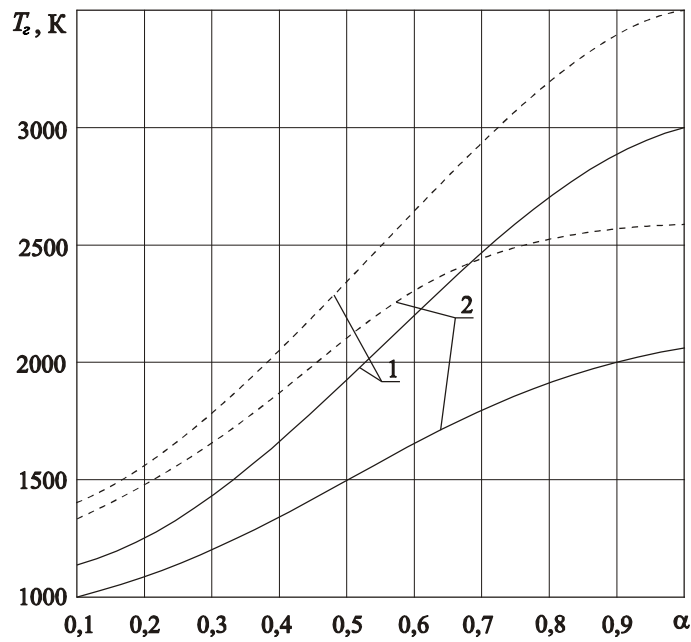


а)

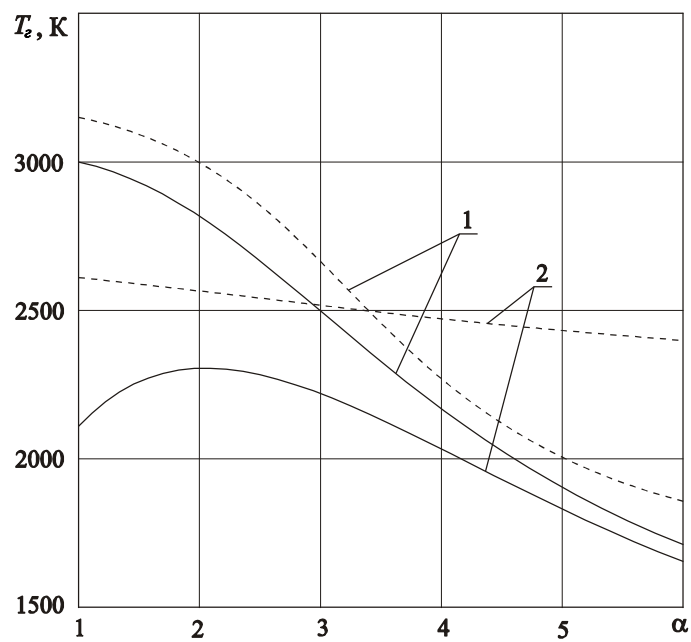


б)

Рисунок 3.134 – Вплив добавок нафталіну на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача: 1 – 5 % нафталіну; 2 – 20 % нафталіну; — при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - при тиску $P = 10^7$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,0$; б) – для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 6,0$.



а)



б)

Рисунок 3.135 – Вплив добавок антрацену на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача: 1 – 5 % антрацену; 2 – 20 % антрацену; — — — — — при тиску $P = 10^5$ Па; — — — — — при тиску $P = 10^7$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,1 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 5,0$.

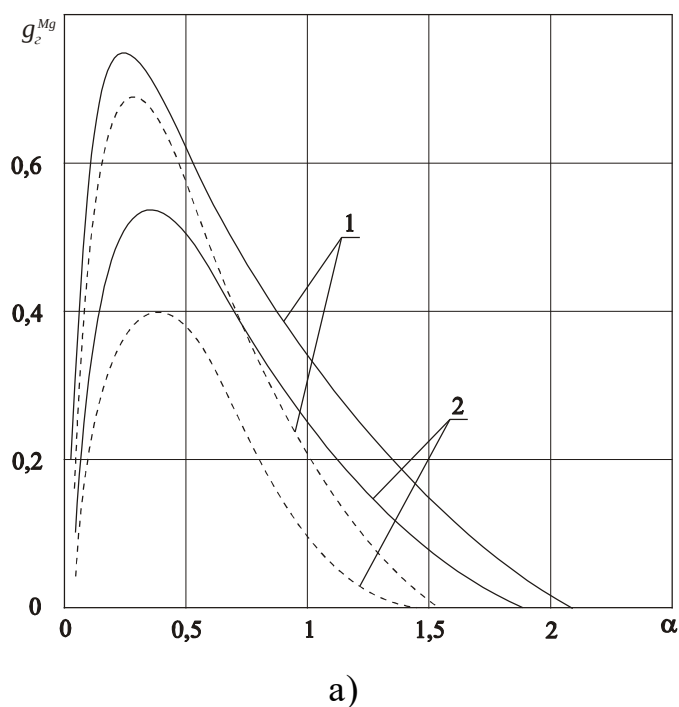
Аналіз результатів розрахунків показує, що незалежно від природи добавки крива $T_z(\alpha)$ при різних тисках має максимум T_{zmax} . Вплив

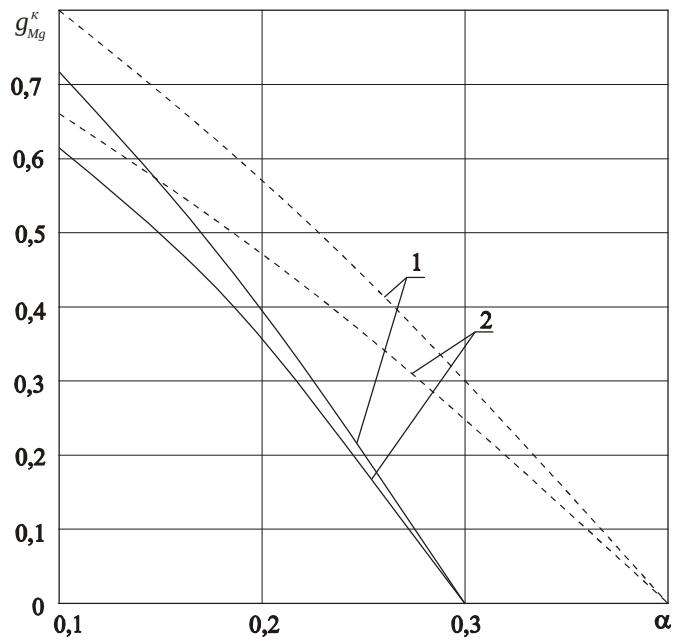
добавки на температуру T_z полягає в наступному. По-перше, при введенні добавок парафіну, нафталіну і антрацену в суміш значення T_z при $\square = 0,1$, на відміну від суміші з добавкою стеарину, більше, ніж при $\square = 6,0$. По-друге, введення добавки стеарину в суміш незалежно від коефіцієнта надлишку окислювача і тиску призводить до помітного зменшення T_z . Введення ж добавок парафіну, нафталіну і антрацену в суміш призводить до помітного зменшення T_z незалежно від $\square$ тільки в області знижених тисків, в області ж підвищених тисків для великих $\square$ ($\square > 5,0$), навпаки, збільшення добавок вказаних речовин призводить до зростання T_z . По-третє, при введенні добавок стеарину, нафталіну і антрацену в суміш відбувається зсув положення максимуму T_{zmax}

у бік надлишку окислювача (з $\alpha_{T_{zmax}} = 0,9 \dots 1,0$ для подвійної суміші на $\alpha_{T_{zmax}} = 2,0 \dots 3,0$ для потрійної суміші), чого не спостерігається при введенні добавки парафіну в суміш. При цьому, збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па, наприклад, при введенні добавки парафіну в суміш практично не позначається на положенні вказаного максимуму, а у разі введення добавок стеарину, нафталіну і антрацену в суміш – максимум зміщується у бік стехіометрії (з $\alpha_{T_{zmax}} = 2,0 \dots 3,0$ для $P = 10^5$ Па на $\alpha_{T_{zmax}} = 0,9 \dots 1,0$ для $P = 10^7$ Па). І, нарешті, збільшення добавки парафіну в суміші незалежно від тиску практично не позначається на характері залежності $T_z(\alpha)$, тоді як збільшення добавок стеарину, нафталіну і антрацену в суміші при зниженому тиску призводить до зсуву положення максимуму у бік стехіометрії, а при підвищеному тиску – також не позначається на характері залежності $T_z(\alpha)$.

Введення в суміш добавок парафіну, стеарину, нафталіну і антрацену суттєво впливає на якісний і кількісний склад продуктів згорання. За даними розрахунку незалежно від природи добавки основними продуктами згорання (десяті і соті частки) є: гази – H_2^g , N_2^g , CO^g , Na^g , Mg^g ; конденсати – Mg^k , MgO^k . Якщо порівняти отриманий склад

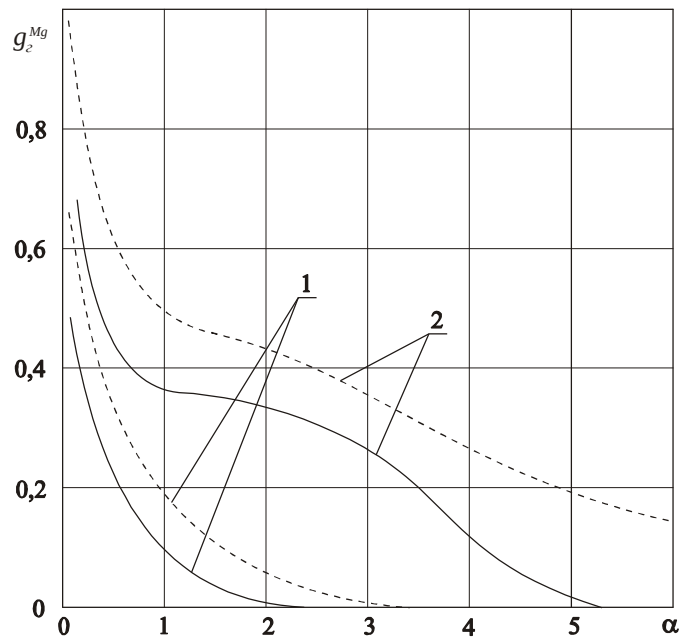
продуктів згорання з складом продуктів згорання подвійної суміші, то можна побачити, що за наявності добавок в суміші газоподібних продуктів згорання відсутній O_2 і MgO , а серед конденсованих продуктів згорання – Na_2O^k . На рис. 3.136 – 3.139 на прикладі суміші магнію з нітратом натрію і добавками нафталіну показана залежність концентрацій продуктів згорання, що містяться в найбільшій кількості, від коефіцієнта надлишку окислювача і тиску. З цих даних можна бачити, що якісний і кількісний склад продуктів згорання найбільш сильно залежить від коефіцієнта надлишку окислювача і менш сильно – від тиску. При цьому, результати розрахунків показують, що вплив природи добавки на склад продуктів згорання практично такий же, як для концентрації неокисленого магнію (рис. 3.140).



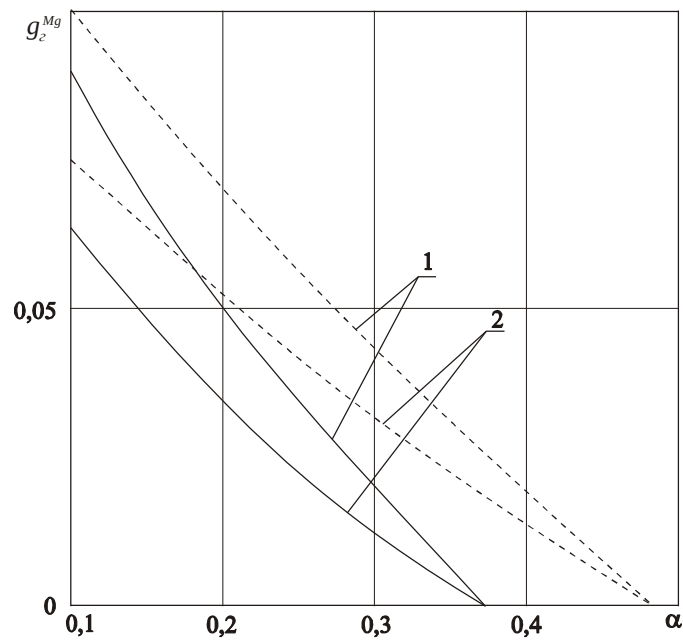


б)

Рисунок 3.136 – Вплив добавок нафталіну на залежність від α об'ємного вмісту Mg^r (а) і масової частки конденсованого Mg^k (б) в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: 1 – 5 % нафталіну; 2 – 20 % нафталіну; — при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - при тиску $P = 10^7$ Па.

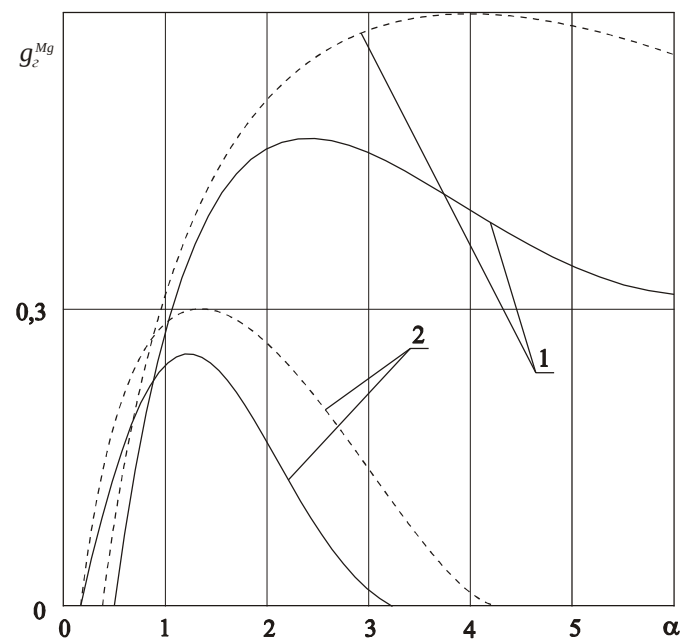


а)

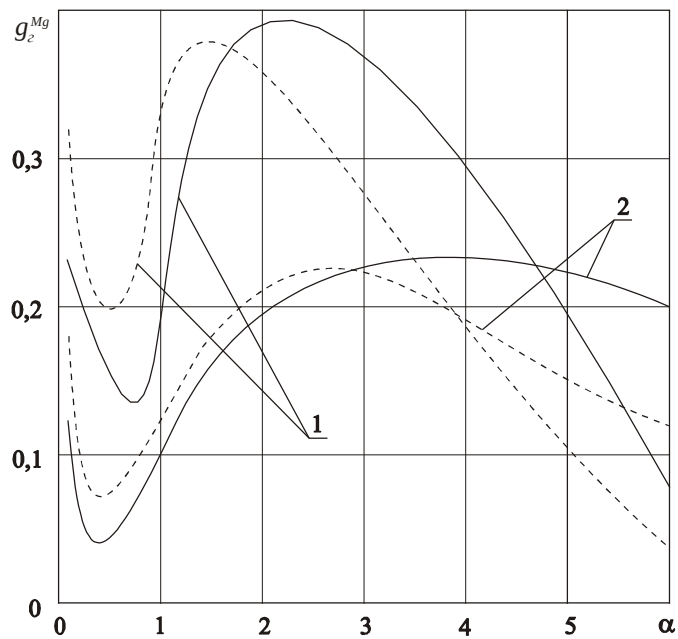


б)

Рисунок 3.137 – Вплив добавок нафталіну на залежність від α об'ємного вмісту H_2^I (а) і N_2^e (б) в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: 1 – 20 % нафталіну; 2 – 5 % нафталіну; — при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - при тиску $P = 10^7$ Па.



а)



б)

Рисунок 3.138 – Вплив добавок нафталіну на залежність від α об'ємного вмісту CO_2 (а) і Na^2 (б) в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: 1 – 20 % нафталіну; 2 – 5 % нафталіну; — при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - при тиску $P = 10^7$ Па.

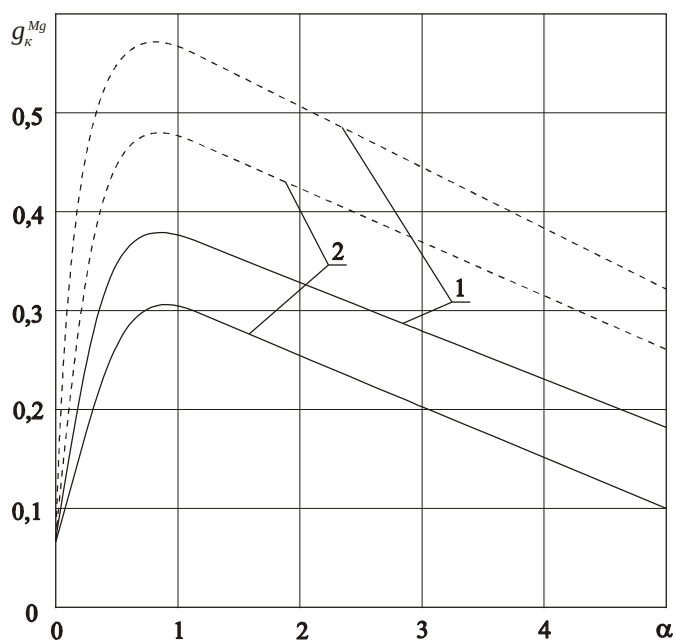


Рисунок 3.139 – Вплив добавок нафталіну на залежність від α масової частки конденсованого MgO^k в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію: 1 – 5 % нафталіну; 2 – 20 % нафталіну; — при тиску $P = 10^5$ Па; - - - - - при тиску $P = 10^7$ Па.

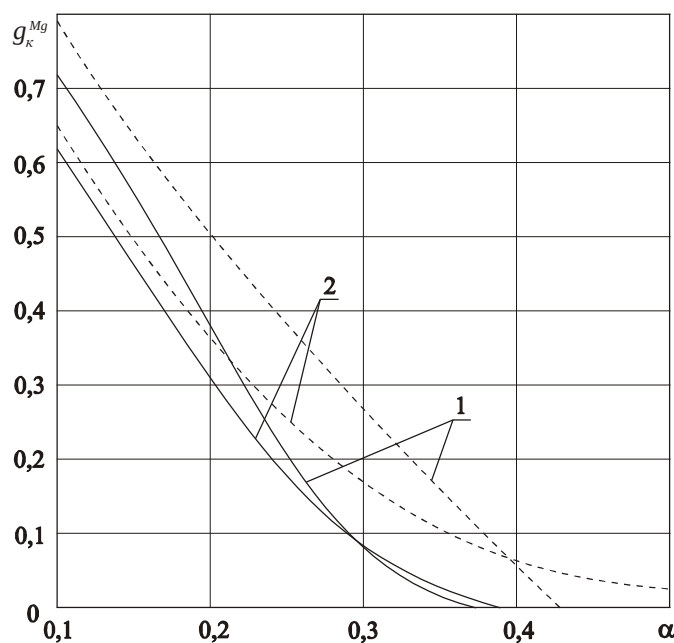


Рисунок 3.140 – Вплив добавок нафталіну на залежність від α масової частки неокисленого Mg^k в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію (решта позначень аналогічна рис. 3.139).

3.8 Температура продуктів згорання сумішей магнію з нітратом стронцію та нітратом барію, вміст в них високотемпературного конденсату

Термодинамічні розрахунки проводили по вказаній вище методиці з урахуванням можливого утворення наступних продуктів згорання: газоподібні продукти – O^r , N^r , Mg^r , N_4^r , O_2^r , O_3^r , N_2^r , N_3^r , NO^r , NO_2^r , N_2O^r , Mg_2^r , MgO^r , Zr^r , Sr_2^r , SrO^r , SrO_2^r , Ba^r , Ba_2^r , BaO^r , BaO_2^r ; конденсовані продукти – Mg^k , MgO^k , Sr^k , SrO^k , Ba^k , BaO^k .

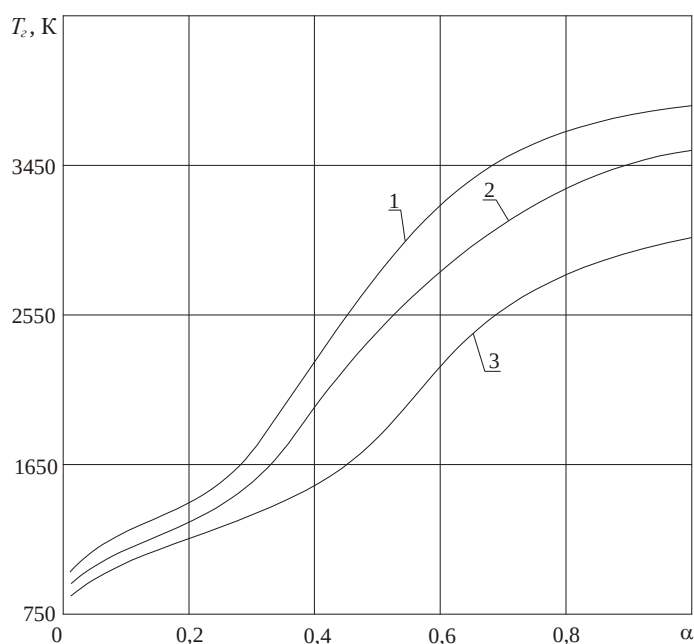
З даних, представлених на рис. 3.141, 3.142, витікає, що залежності $T_r(\alpha)$ для систем, що розглядаються, також мають максимум T_{rmax} , який для тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па лежить в діапазоні зміни $\alpha = 0,9 \dots 1,05$, тобто в околиці стехіометричного складу систем, відповідного $\alpha = 1,0$. При цьому збільшення тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання температури; причому T_{rmax} збільшується в діапазоні 3000...4110 К для суміші $Mg + Sr(NO_3)_2$ і в діапазоні 2920...4105 К для

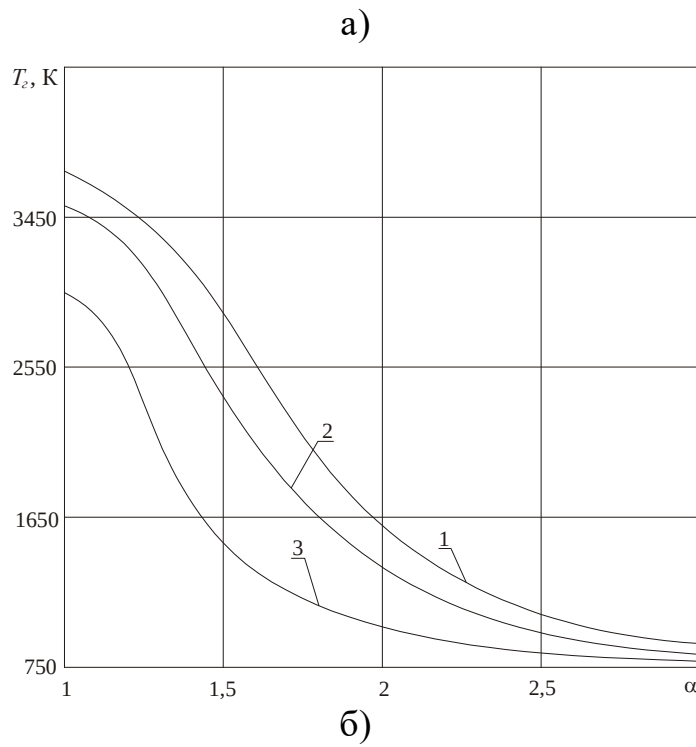
суміші $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Встановлено, що у всіх досліджених діапазонах зміни $\alpha = 0,01 \dots 3,0$ і від $P = 10^5 \dots 10^7$ Па значення T_z для розглядуваних сумішей розташовуються в порядку зменшення таким чином:

$$(T_{\Gamma})_{\text{Mg}+\text{NaNO}_3} > (T_{\Gamma})_{\text{Mg}+\text{KNO}_3} > (T_{\Gamma})_{\text{Mg}+\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} > (T_z)_{\text{Mg}+\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}. \quad (3.217)$$

Так само, як і у випадку суміші $\text{Mg} + \text{KNO}_3$ для систем, що розглядаються, якісний і кількісний склад продуктів згорання істотно залежить від α і P . При цьому, за даними розрахунків в газоподібних і конденсованих продуктах згорання містяться десятитисячні частки N^{Γ} , NO_2^{Γ} , тисячні – Mg_2^{Γ} , Sr_2^{Γ} , Ba_2^{Γ} , соті – O^{Γ} , NO^{Γ} , SrO^{Γ} , SrO_2^{Γ} , BaO^{Γ} , BaO_2^{Γ} , Sr^{K} , Ba^{K} , десяті – Mg^{Γ} , Sr^{Γ} , Ba^{Γ} , O_2^{Γ} , N_2^{Γ} , MgO^{Γ} , MgO^{K} , Mg^{K} , SrO^{K} , BaO^{K} .

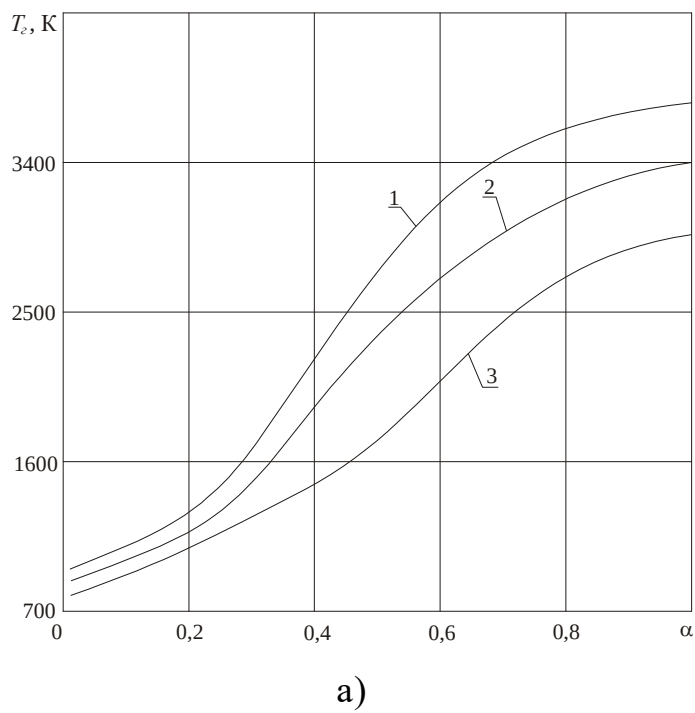
Аналіз залежності сумарної кількості конденсованих продуктів згорання (конденсату) для вказаних сумішей (рис. 3.143) від α і P показує, що воно вельми значне: наприклад, для стехіометричних сумішей при збільшенні тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па відносний вміст конденсату g_{K} зростає в діапазоні $0,44 \dots 0,78$ – для суміші $\text{Mg} + \text{KNO}_3$; $0,62 \dots 0,83$ – для суміші $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; $0,36 \dots 0,58$ – для суміші $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; при цьому, аналогічна картина спостерігається і для інших α з діапазонів, що розглядаються.

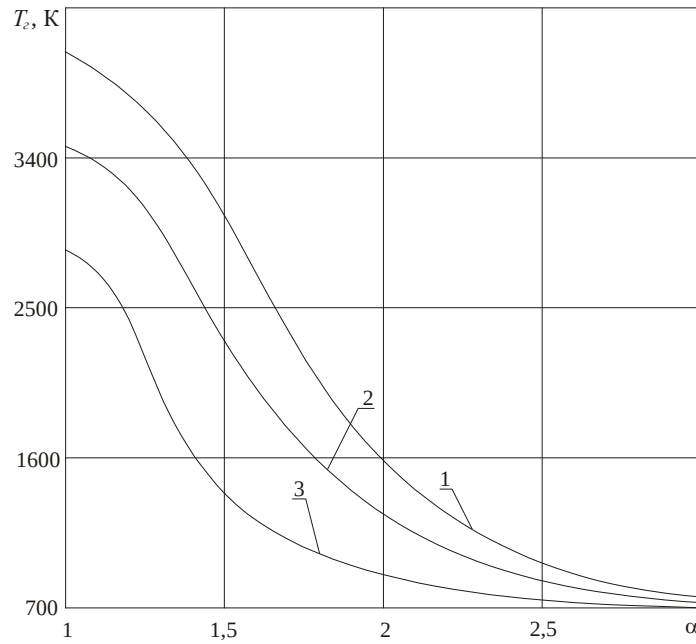




б)

Рисунок 3.141 – Залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом стронцію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па; 3 – $P = 10^5$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,01 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 3,0$.





б)

Рисунок 3.142 – Залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом барію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: 1 – $P = 3 \cdot 10^7$ Па; 2 – $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па; 3 – $P = 10^5$ Па; а) – криві для співвідношень $\alpha = 0,01 \dots 1,0$; б) – криві для співвідношень $\alpha = 1,0 \dots 3,0$.

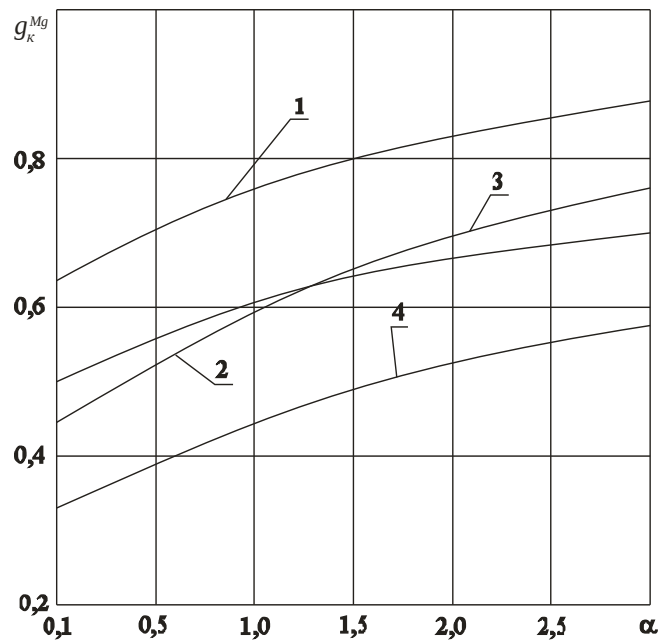


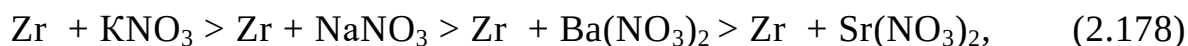
Рисунок 3.143 – Залежність відносного вмісту конденсату g_k в продуктах згорання стехіометричних сумішей: 1 – суміш $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 2 – суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$; 3 – суміш $\text{Mg} + \text{KNO}_3$; 4 – суміш $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

3.9 Температура продуктів згорання нітратно-цирконієвих сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин

Термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згорання сумішей проводили при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па та коефіцієнтах надлишку окислювача $\alpha = \alpha_{\text{ВПГ}} \dots \alpha_{\text{НПГ}}$, де $\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2 \dots 0,3$ – верхня концентраційна межа горіння суміші, $\alpha_{\text{НПГ}} = 3,4 \dots 3,5$ – нижня концентраційна межа її горіння.

Двохкомпонентні суміші цирконій + окислювач. За даними термодинамічних розрахунків температура продуктів згорання нітратно-цирконієвих сумішей (НЦС) суттєво залежить від співвідношення компонентів та тиску (рис. 2.80 – 2.83) та має максимум $T_{\text{гmax}} = 3939 \dots 4783$ К, що лежить в області $\alpha_{T_{\text{гmax}}} = 0,91 \dots 1,07$. Зростання зовнішнього тиску в діапазоні $10^5 \dots 10^7$ Па незалежно від α призводить до збільшення значень $T_{\text{гmax}}$: для суміші $\text{Zr} + \text{NaNO}_3$ – від 3944 К до 4710 К; для суміші $\text{Zr} + \text{KNO}_3$ – від 3939 К до 4693 К; для суміші $\text{Zr} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – від 4002 К до 4779 К; для суміші $\text{Zr} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – від 3986 К до 4770 К. При цьому температура продуктів згорання НЦС на верхній ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2$) та нижній ($\alpha_{\text{НПГ}} = 3,5$) концентраційних межах горіння при збільшенні тиску від 10^5 до 10^7 Па змінюється наступним чином: для сумішей $\text{Zr} + \text{NaNO}_3$ – від 3155 К до 3533 К та від 1696 К до 2260 К; для суміші $\text{Zr} + \text{KNO}_3$ – від 2994 К до 3473 К та від 1615 К до 2065 К; для суміші $\text{Zr} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – від 3402 К до 3919 К та від 1881 К до 2033 К; для суміші $\text{Zr} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – від 3189 К до 3731 К та від 1395 К до 2344 К. Для встановлення впливу зовнішнього тиску на характер залежності $T_{\text{г}}(\alpha)$ для різної природи окислювача результати розрахунків (як й у розділі 2.3.2.) були представлені у безрозмірних координатах $\bar{\alpha}$ та $\bar{T}_{\text{г}}$ (рис. 3.148 – 3.152). З рис. 3.148 – 3.152 видно, що для розглядуваних НЦС при надлишку металічного пального ($\alpha < 1$) зростання тиску призводить до невеликого підсилення залежності $T_{\text{г}}(\alpha)$, а при надлишку окислювача ($\alpha >$

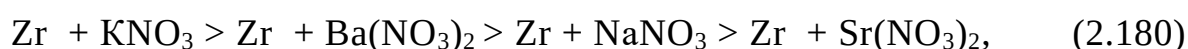
1) – вже до відчутного послаблення цієї залежності. Крім того, вплив природи окислювача на характер залежності $T_f(\alpha)$ для різних тисків (рис. 2.152) зводиться до наступного: для $P = 10^5$ Па при $\alpha < 1$ за ступенем впливу природи окислювача суміші розташовуються у ряд:



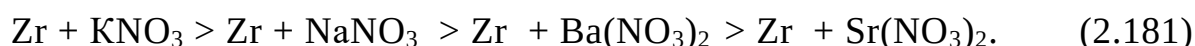
а при $\alpha > 1$ – у ряд:



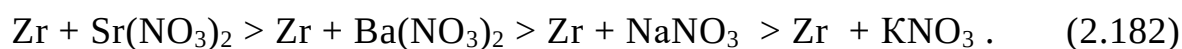
для $P = 10^7$ Па при $\alpha < 1$ – у ряд:



а при $\alpha > 1$ – у ряд:



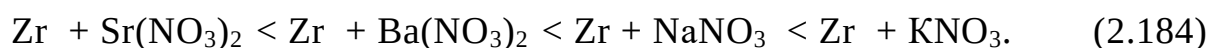
Порівняльний аналіз характеру залежностей T_{max} для розглядуваних сумішей (рис. 3.153) показує, що за ступенем їх послаблення суміші розташовуються у наступний ряд:



З даних, представлених на рис. 3.154, 3.155, випливає, що поблизу верхньої концентраційної межі горіння суміші ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,5$) за ступенем підсилення залежності $T_c(P)$ розташовуються у ряд:



а поблизу нижньої концентраційної межі горіння сумішей ($\alpha_{\text{НПГ}} = 2,0$) – у ряд:



Вплив добавок органічних речовин на максимальну температуру продуктів згорання суміші цирконій + нітрат натрію. З даних розрахунку впливу добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену) на максимальну температуру продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію (рис. 3.156 – 3.159) видно, що при зростанні величини добавки у складі вихідної суміші від 5 % до 20 % для тисків $P = 10^5$ до 10^7 Па відбувається зменшення максимальної температури у

1,25...1,27 разу. Крім того, збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до підсилення залежності $T(\varepsilon)_{max}$.

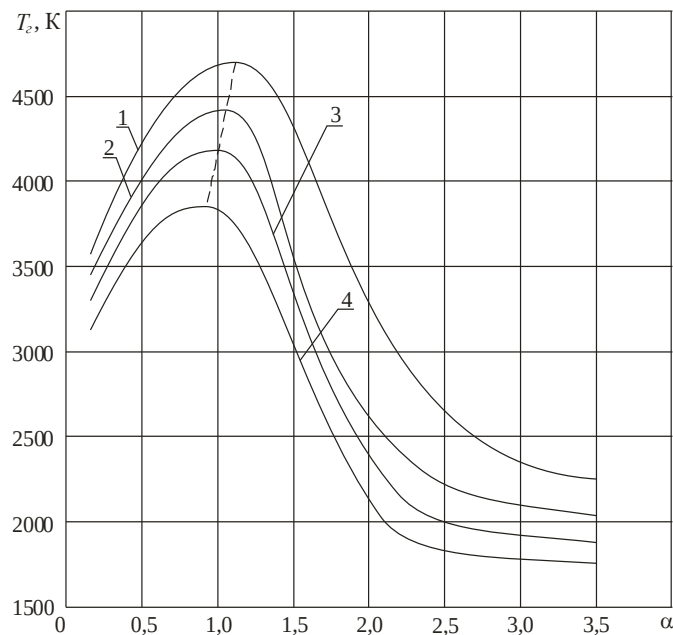


Рисунок 3.144 – Залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^7$ Па (1); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (2); $P = 10^6$ Па (3); $P = 10^5$ Па (4).

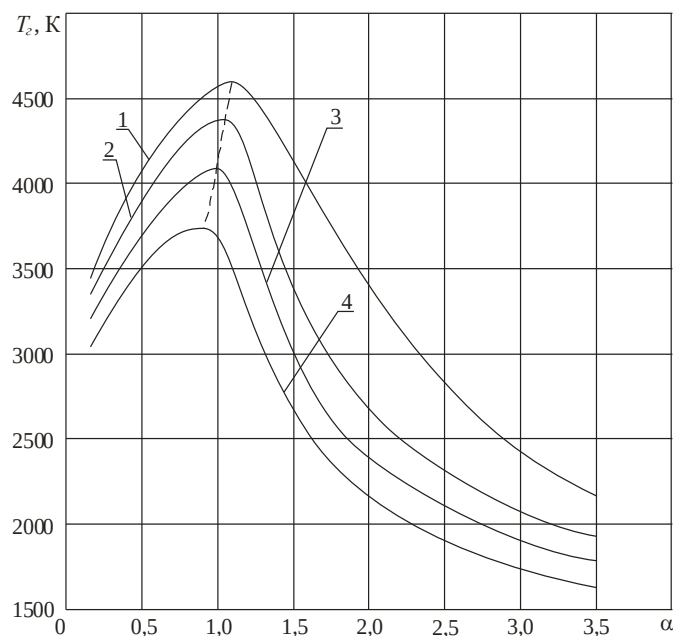


Рисунок 3.145 – Залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом калію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^7$ Па (1); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (2); $P = 10^6$ Па (3); $P = 10^5$ Па (4).

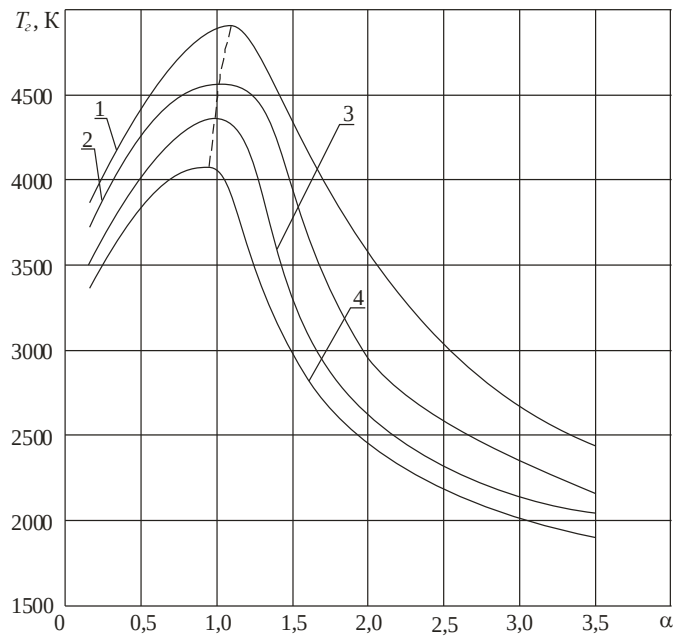


Рисунок 3.146– Залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом стронцію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^7$ Па (1); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (2); $P = 10^6$ Па (3); $P = 10^5$ Па (4).

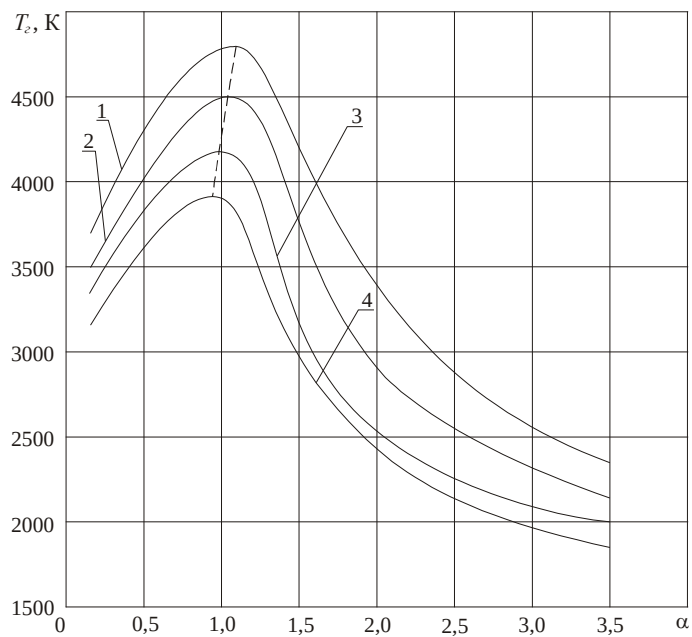


Рисунок 3.147 – Залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом барію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^7$ Па (1); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (2); $P = 10^6$ Па (3); $P = 10^5$ Па (4).

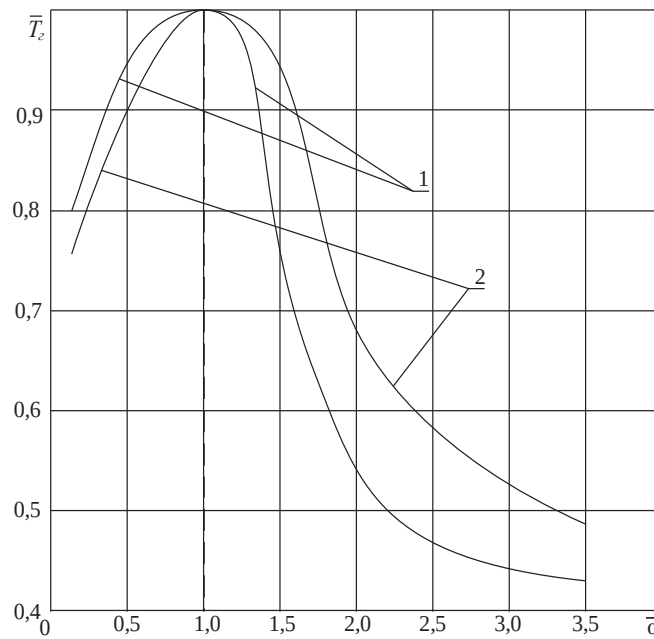


Рисунок 3.148 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

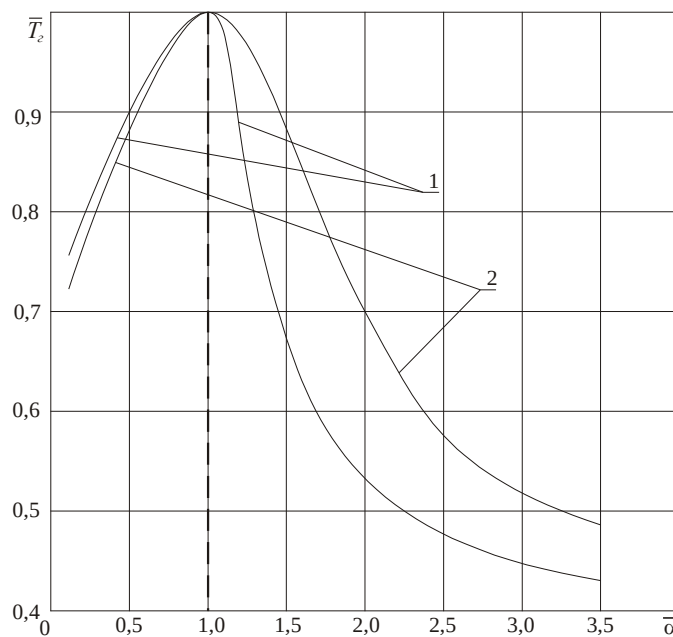


Рисунок 3.149 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом калію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

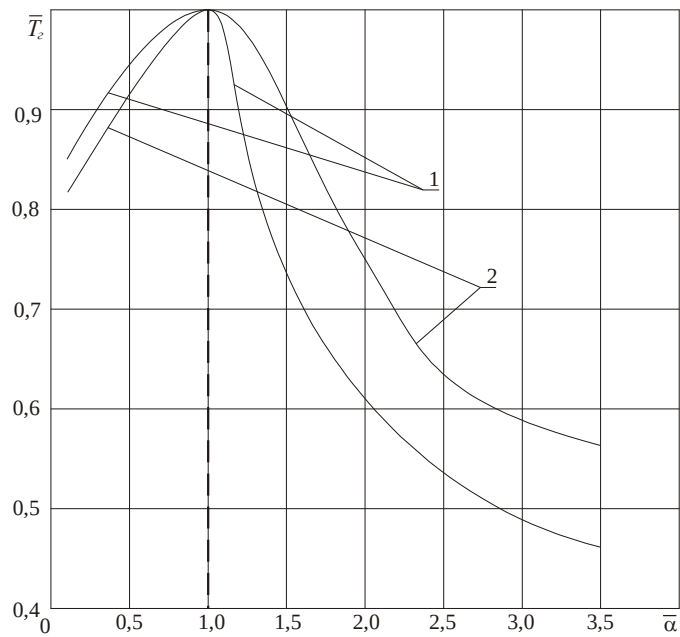


Рисунок 3.150 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом стронцію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

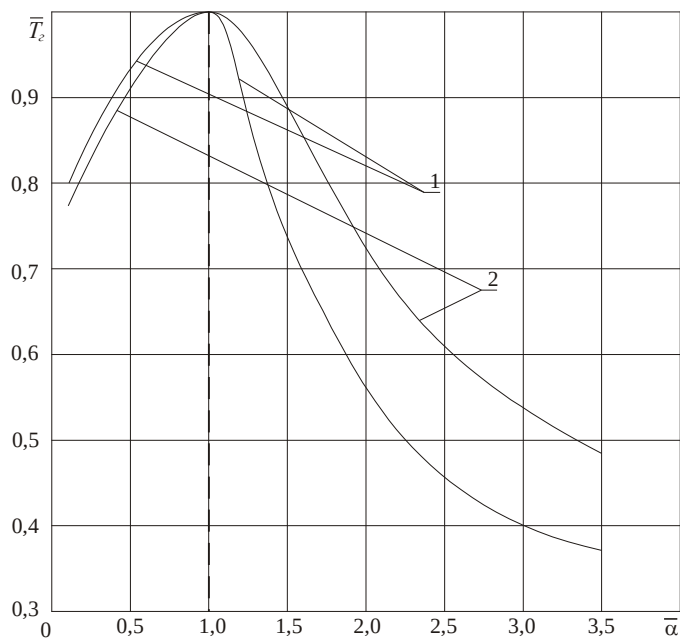
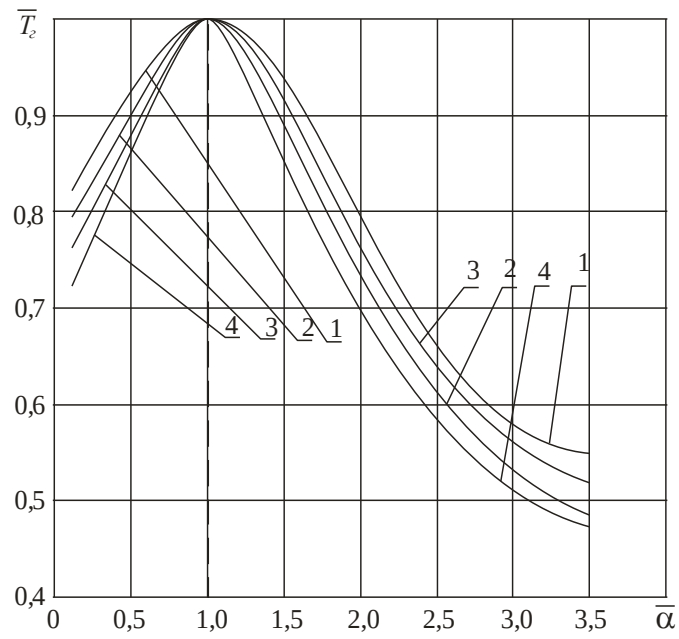
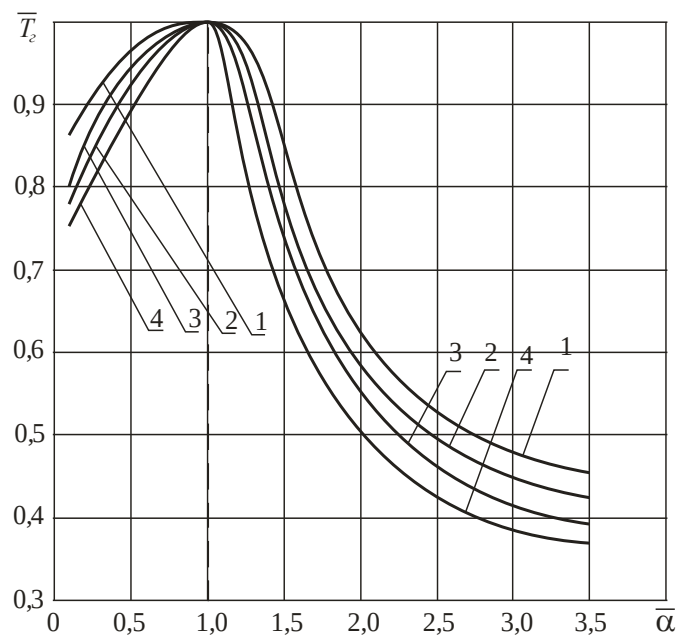


Рисунок 3.151 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом барію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

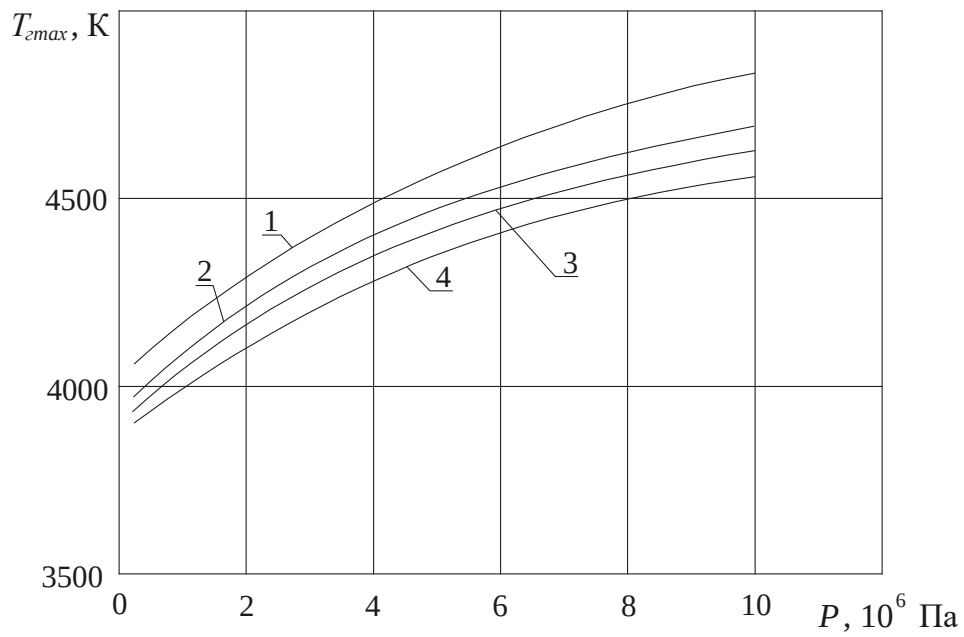


а)

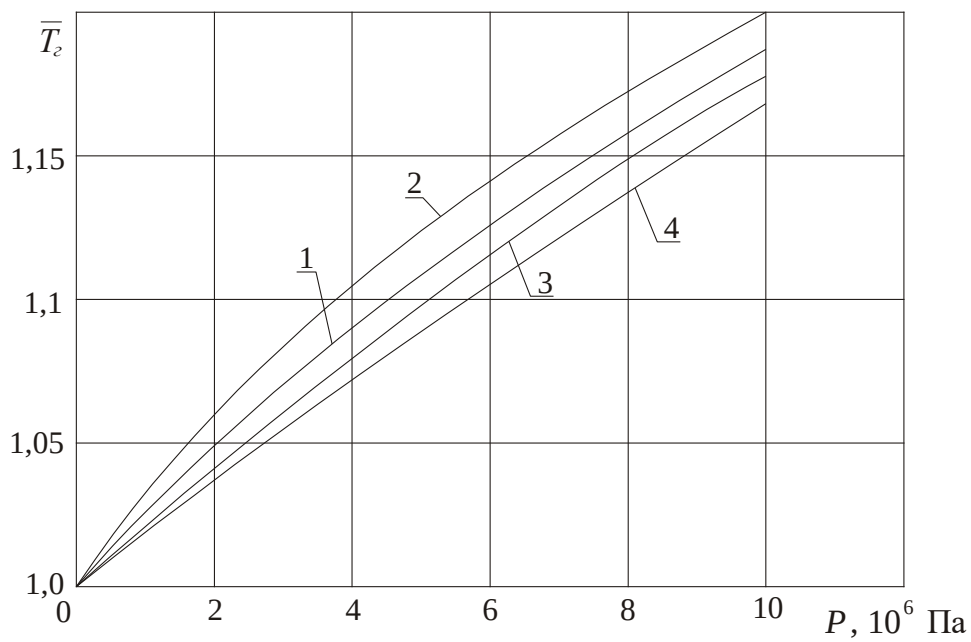


б)

Рисунок 3.152 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання сумішей від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача: а) – $P = 10^5$ Па; б) – $P = 10^7$ Па; 1 – Al + Sr(NO₃)₂, 2 – Al + Ba(NO₃)₂, 3 – Al + NaNO₃, 4 – Al + KNO₃, .

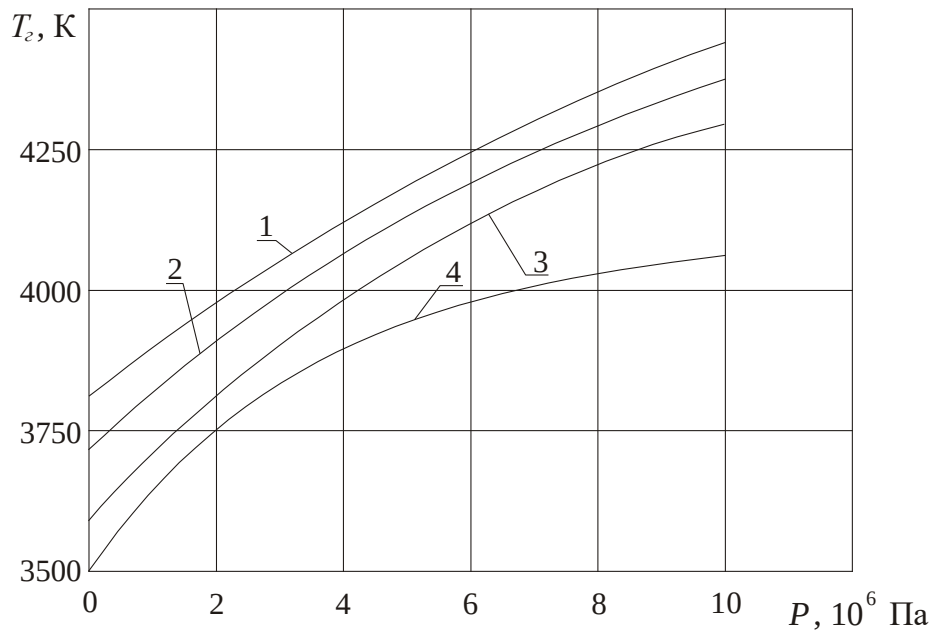


a)

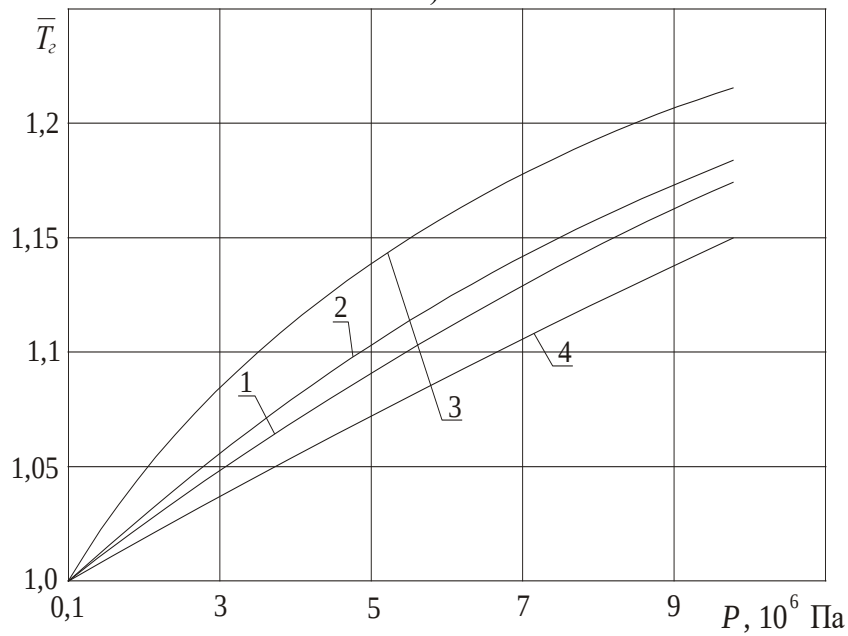


б)

Рисунок 3.153 – Залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання сумішей від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – Zr + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 2 – Zr + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – Zr + NaNO_3 ; 4 – Zr + KNO_3 (T_{max} , $\bar{T}_e$ – див рис. 3.95).

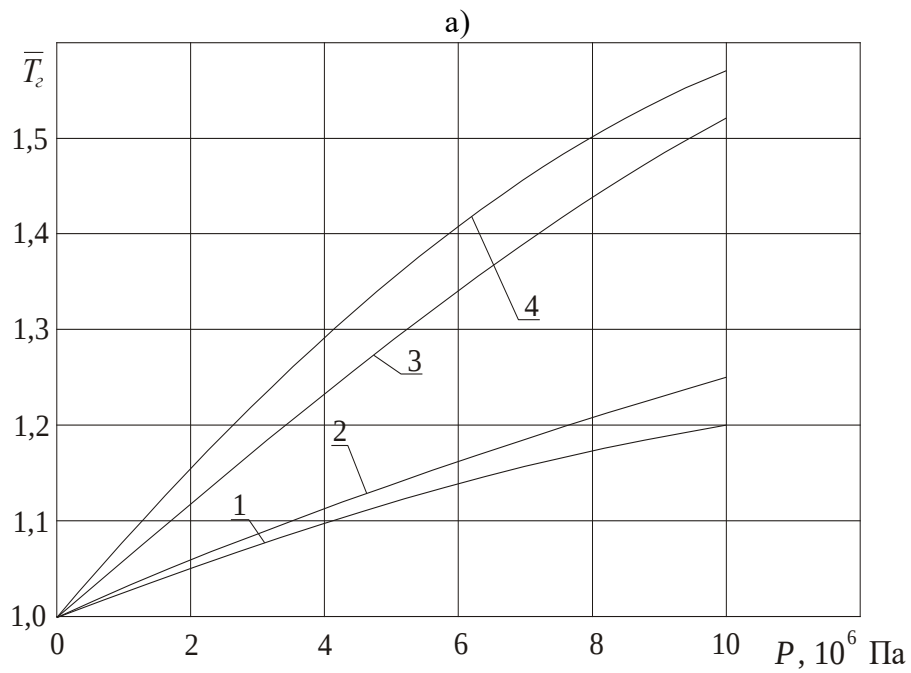
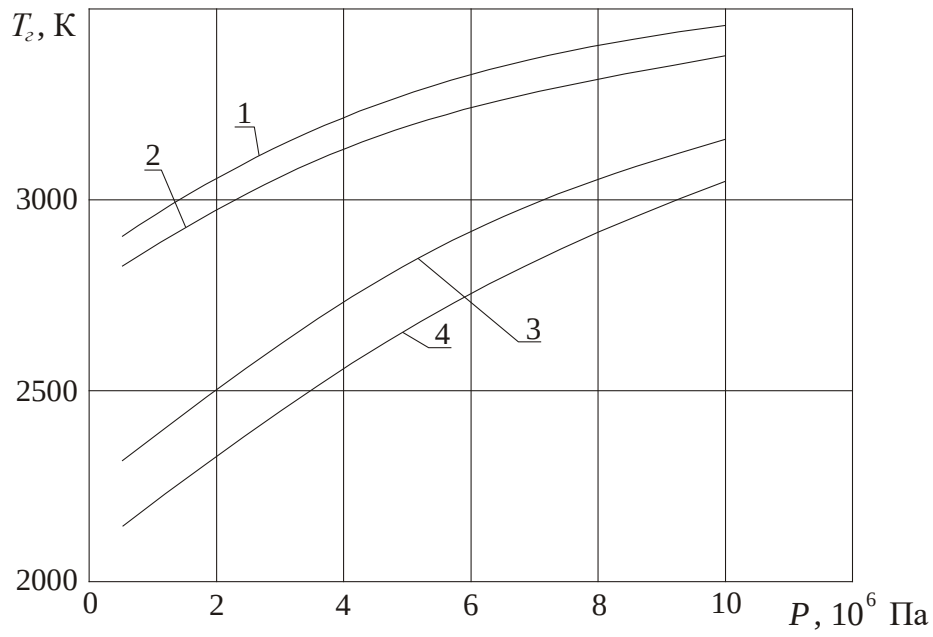


а)



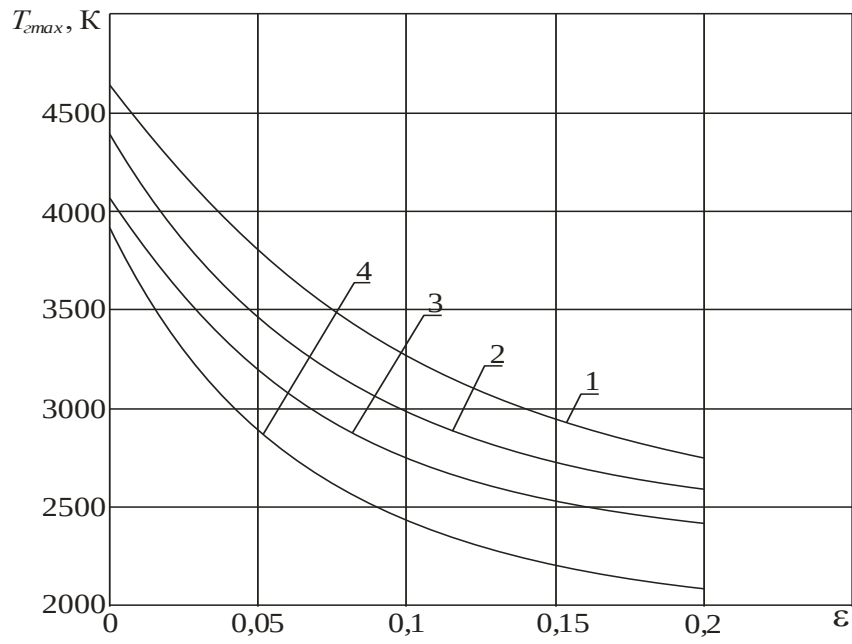
б)

Рисунок 3.154 – Залежності температури продуктів згорання сумішей (а) та її відносних значень (б) від зовнішнього тиску поблизу верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha = 0,5$): 1 – $\text{Zr} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Zr} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Zr} + \text{NaNO}_3$; 4 – $\text{Zr} + \text{KNO}_3$ ($\bar{T}_c$ – див рис. 3.96).

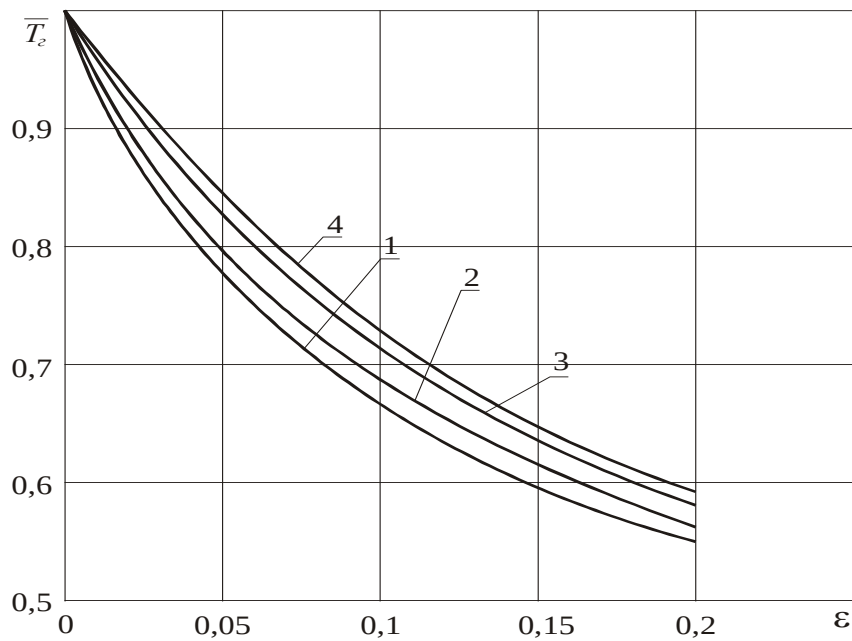


б)

Рисунок 3.155 – Залежності температури продуктів згорання сумішей (а) та її відносних значень (б) від зовнішнього тиску поблизу нижньої концентраційної межі горіння ($\alpha = 2,0$): (решта позначень аналогічна рис. 3.154).

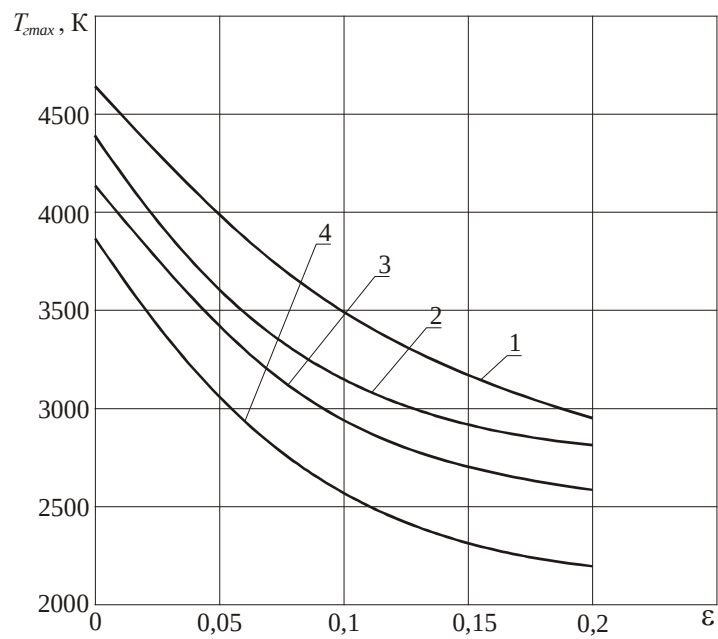


а)

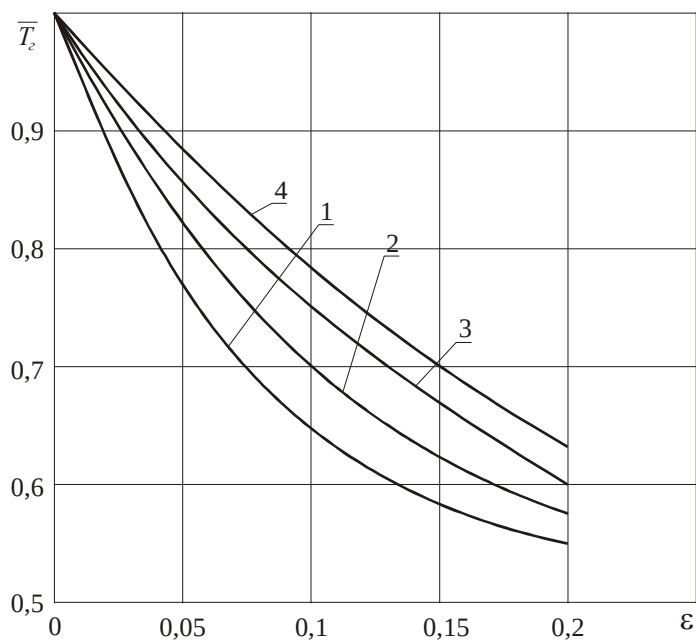


б)

Рисунок 3.156 – Вплив добавок парафіну на максимальну (а) та відносну (б) температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па; 3 – $P = 10^6$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па (T_{max} , $\bar{T}_e$ – див рис. 3.98).

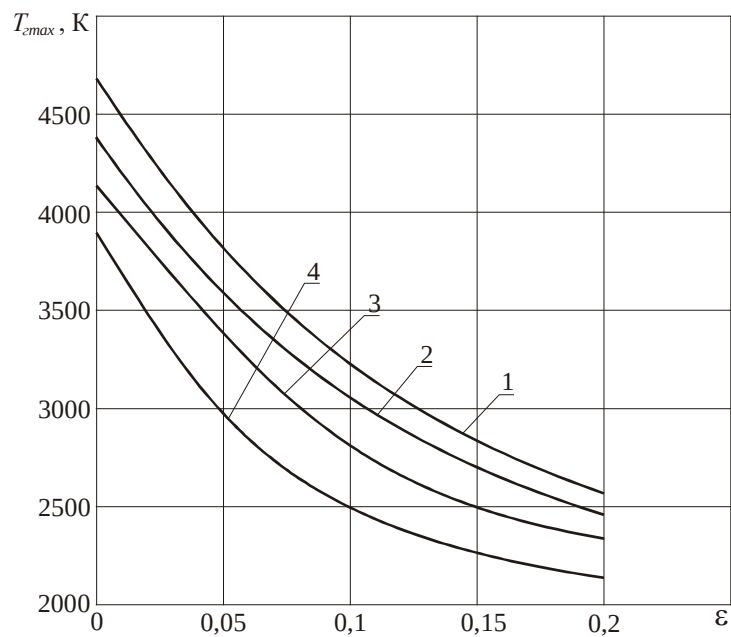


а)

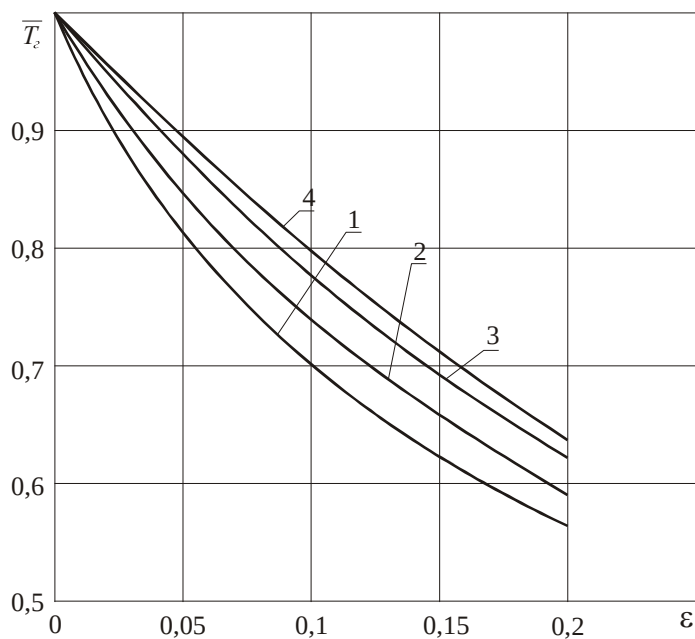


б)

Рисунок 3.157 – Вплив добавок стеарину на максимальну (а) та відносну (б) температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.156).

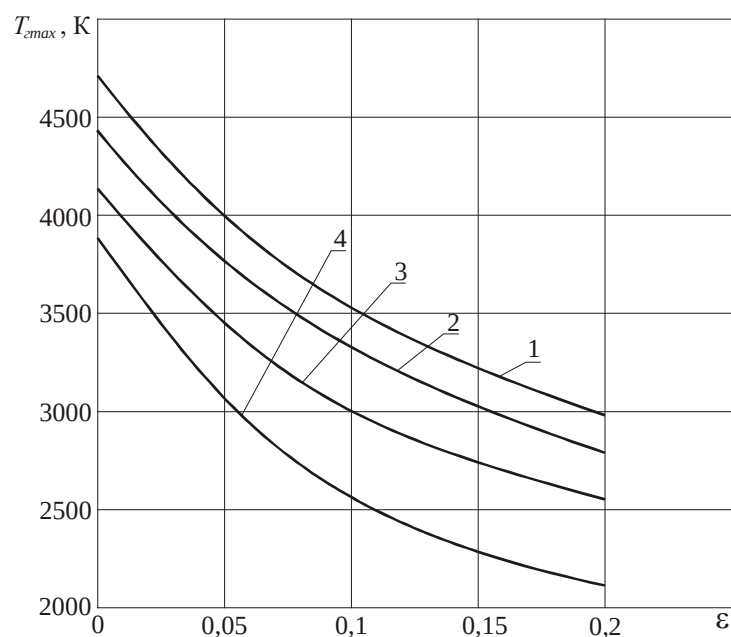


а)

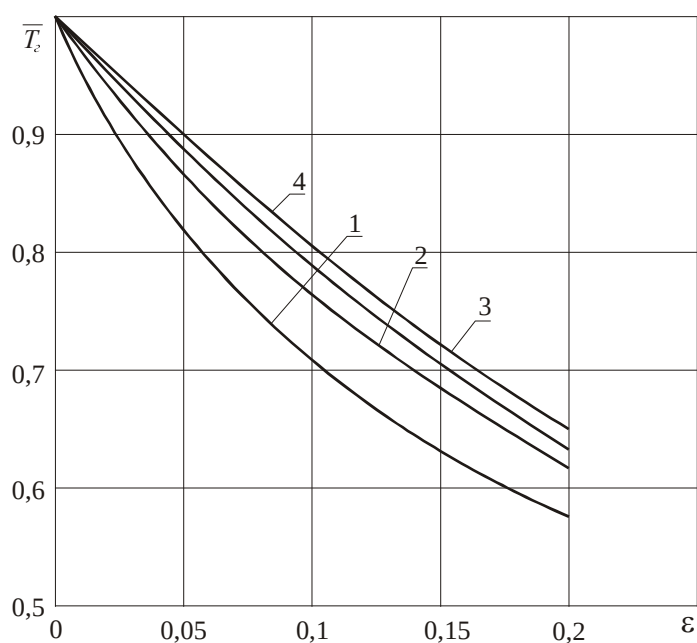


б)

Рисунок 3.158 – Вплив добавок нафталіну на максимальну (а) та відносну (б) температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.156).



а)



б)

Рисунок 3.159 – Вплив добавок антрацену на максимальну (а) та відносну (б) температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.156).

3.10 Загальний склад продуктів згорання нітратно-цирконієвих сумішей, вплив співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

З даних термодинамічних розрахунків випливає, що у газоподібних продуктах згорання містяться N^r , NO_2^r (десятитисячні частки), NO^r , ZrO^r

та Zr^{Γ} (тисячні та соті частки), Na^{Γ} , N_2^{Γ} , O_2^{Γ} та ZrO^{Γ} (соті та десяті частки) (рис. 3.160, 3.161), а у конденсованих продуктах згорання – ZrO_2^{κ} , Zr^{κ} та Na_2O^{κ} (соті та десяті частки) (рис. 3.162). З даних, представлених на рис. 3.160 – 3.162, випливає, що залежності їх вмісту в продуктах згорання сумішей від коефіцієнта надлишку окислювача мають як для газоподібних продуктів ($g_{\Gamma}^{Zr}(\alpha)$), так й для конденсованих продуктів ($g_{\kappa}^{Zr}(\alpha)$), складний характер з мінімумами та максимумами. Так при збільшенні α від 0,2 до 0,8 вміст Na^{Γ} в продуктах згорання зменшується від 0,62 до $g_{\Gamma min}^{Zr} = 0,46$, потім при збільшенні α до $\alpha = 1,1$ його вміст вже збільшується до $g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,49$ та, нарешті, при $\alpha > 1,1$ значення g_{Γ}^{Zr} різко зменшуються аж до сотих часток при $\alpha = 3,5$ (рис. 3.160). Вплив зовнішнього тиску на залежність $g_{\Gamma}^{Zr}(\alpha)$ для Na^{Γ} неоднозначний для усього розглядуваного діапазону зміни $\alpha = 0,2...3,5$: при зміні α від 0,2 до 1,4 збільшення тиску призводить до зростання вмісту Na^{Γ} в продуктах згорання, а при $\alpha > 1,4$ аж до $\alpha = 3,5$ – навпаки, до його зменшення до тисячних часток. Поява молекулярного кисню в продуктах згорання спостерігається лише при $\alpha > 1,2$, а вміст його збільшується аж до $\alpha = 3,5$ та складає $g_{\Gamma}^{Zr} = 0,59$; при цьому збільшення зовнішнього тиску призводить тільки до зростання значень g_{Γ}^{Zr} (рис. 3.160). Залежність $g_{\Gamma}^{Zr}(\alpha)$ для N_2^{Γ} є найбільш складною: у всьому діапазоні зміни α вона має два мінімуми ($g_{\Gamma min}^{Zr} = 0,23$ при $\alpha_{min} = 0,8$ та $g_{\Gamma min}^{Zr} = 0,19$ при $\alpha_{min} = 1,7$) та один максимум ($g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,25$ при $\alpha_{max} = 1,0$) (рис. 3.160). Зростання зовнішнього тиску не призводить до зміни характеру усієї кривої $g_{\Gamma}^{Zr}(\alpha)$ для N_2^{Γ} , а тільки збільшує його вміст в продуктах згорання. Атомарний кисень знаходиться в продуктах згорання, починаючи з $\alpha = 0,9$, його вміст досягає свого максимального значення $g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,18$ при $\alpha_{max} = 1,2$, а потім різко зменшується аж до тисячних часток при $\alpha = 1,2$. Вміст ZrO^{Γ} в продуктах згорання спостерігається лише при $\alpha = 0,2...1,3$ та має максимальне значення $g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,29$ при $\alpha_{max} = 0,8$ (рис. 3.160). Зовнішній

тиск також не впливає на характер залежності $g_{\Gamma}^{Zr}(\alpha)$ для ZrO_{Γ} , а тільки збільшує значення g_{Γ}^{Zr} при його зростанні. Поява в продуктах згорання NO_{Γ} , ZrO_{Γ}^{Γ} та Zr^{Γ} спостерігається в наступному діапазоні зміни α : $NO_{\Gamma} - \alpha = 0,9...3,0$; $ZrO_{\Gamma}^{\Gamma} - \alpha = 0,3...1,2$; $Zr^{\Gamma} - \alpha = 0,3...1,0$ (рис. 3.161). При цьому для NO_{Γ} величина $g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,03$ при $\alpha_{max} = 1,4$, для $ZrO_{\Gamma}^{\Gamma} - g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,04$ при $\alpha_{max} = 0,9$, а для $Zr^{\Gamma} - g_{\Gamma max}^{Zr} = 0,02$ при $\alpha_{max} = 0,8$. Збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить тільки до зростання вмісту NO_{Γ} , ZrO_{Γ}^{Γ} та Zr^{Γ} в продуктах згорання. Вміст конденсованого оксиду цирконію ZrO_2^K в продуктах згорання є помітним у всьому досліджуваному діапазоні $\alpha = 0,2...3,5$, а конденсованих цирконію Zr^K та оксиду натрію Na_2O^K – відповідно при $\alpha = 0,2...0,8$ та $\alpha = 2,0...3,5$ (рис. 3.162). При цьому для ZrO_2^K значення $g_{K max}^{Zr} = 0,74$ при $\alpha_{max} = 1,2$. Збільшення α від 0,2 до 0,8 призводить до різкого зменшення величини g_K^{Zr} до сотих часток, а при $\alpha > 0,8$ – до тисячних часток. Зростання α від 2,0 до 3,5 сприяє до збільшення значень g_K^{Zr} до десятих часток. Збільшення зовнішнього тиску в діапазоні $10^5...10^7$ Па не відбивається на характері залежності $g_K^{Zr}(\alpha)$ для усіх конденсованих продуктів згорання, а тільки призводить до зростання їх вмісту.

Аналіз даних термодинамічних розрахунків показує, що за складом продуктів згорання НЦС можна виділити характерні діапазони по α , які представлені в табл. 3.16.

Таблиця 3.16 – Якісний склад продуктів згорання суміші $Zr + NaNO_3$ при різних значеннях α та P

Діапазон зміни α	Діапазон зміни температури при тисках $10^5...10^7$ Па	Основні продукти згорання	
		Газоподібні	Конденсовані
0,2...0,8	3150...4060	$Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, ZrO^{\Gamma}, Zr^{\Gamma}$	Zr^K, ZrO_2^K
0,8...1,0	3820...4770	$O^{\Gamma}, Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, Zr^{\Gamma}, ZrO^{\Gamma}, ZrO_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K
1,0...1,2	3910...4630	$O^{\Gamma}, Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, NO^{\Gamma}, ZrO^{\Gamma}, ZrO_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K
1,2...1,3	3300...4520	$O^{\Gamma}, Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, NO^{\Gamma}, O_2^{\Gamma}, ZrO^{\Gamma}, ZrO_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K
1,3...2,0	3310...3520	$O^{\Gamma}, Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, NO^{\Gamma}, O_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K
2,0...2,5	2130...2760	$Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, NO^{\Gamma}, O_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K
2,5...3,5	1940...2250	$Na^{\Gamma}, N_2^{\Gamma}, O_2^{\Gamma}$	ZrO_2^K, Na_2O^K

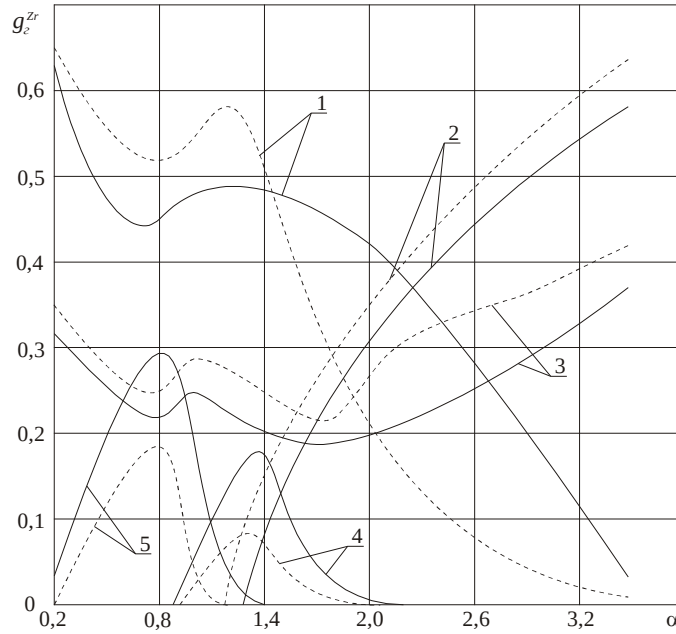


Рисунок 3.160 – Залежність від α об'ємного вмісту Na^{F} (1), O_2^{F} (2), N_2^{F} (3), O^{F} (4), ZrO^{F} (5) в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію: — при $P = 10^5$ Па; - - - - - при $P = 10^7$ Па.

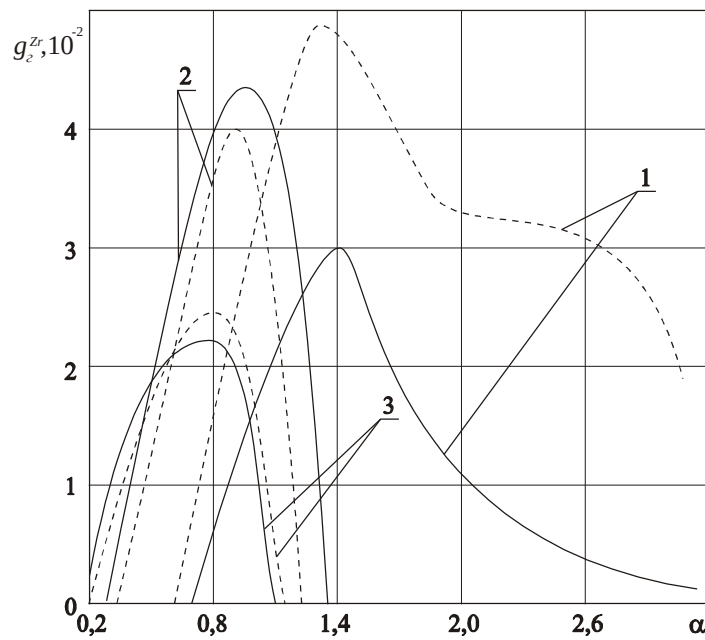


Рисунок 3.161 – Залежність від α об'ємного вмісту NO^{F} (1), ZrO_2^{F} (2), Zr^{F} (3) в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію: — при $P = 10^5$ Па; - - - - - при $P = 10^7$ Па.

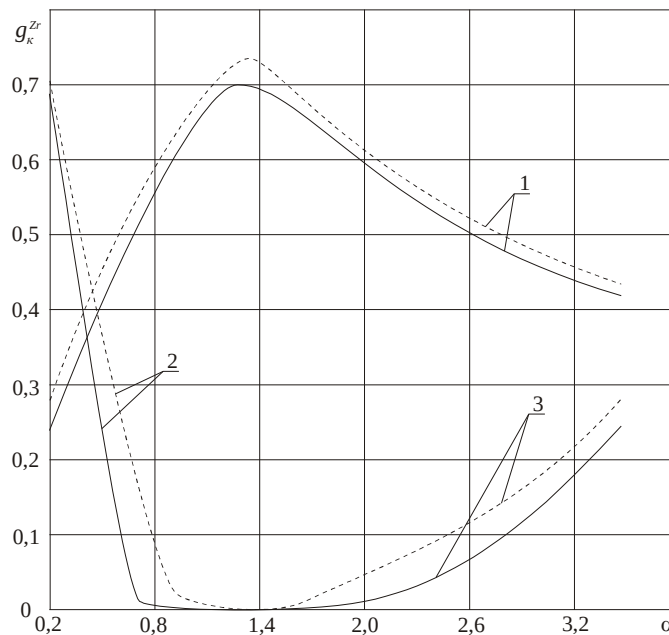


Рисунок 3.162 – Залежність від α відносного масового вмісту ZrO_2^k (1), Zr^k (2),

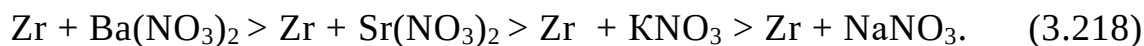
Na_2O^k (3) в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію: ————— —
при $P = 10^5$ Па; - - - - - при $P = 10^7$ Па.

3.11 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-цирконієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

В даному розділі розглядаються стехіометричні ($\alpha = 1,0$) нітратно-цирконієві суміші, оскільки вони мають максимальну температуру горіння (див. рис. 3.144 – 3.147) та високотемпературні конденсовані продукти їх згорання (конденсат), що розлітаються при спрацюванні сумішей, є найбільш пожежонебезпечними для оточуючих об'єктів. З отриманих результатів розрахунків (рис. 3.163) випливає, що відносний масовий вміст високотемпературного конденсату g_k^{Zr} в продуктах згорання розглядуваних сумішей суттєво залежить від зовнішнього тиску: при зростанні тиску від 10^5 Па до 10^7 Па значення g_k^{Zr} збільшуються у

1,2...1,5 разу. При цьому за ступенем послаблення залежності $g_{\kappa}^{Zr}(P)$,

розглядувані суміші розташовуються у вигляді наступного ряду:



Крім того, зміна коефіцієнта надлишку окислювача як у бік надлишку металічного пального ($\alpha < 1$), так й у бік надлишку окислювача ($\alpha > 1$) не надає суттєвого впливу характеру залежності $g_{\kappa}^{Zr}(P)$ для усіх сумішей: наприклад, для суміші цирконію з нітратом натрію зміна α в межах 0,2...3,5 призводить до зміни величини $\bar{g}_{\kappa}^{Zr}$ не більше, ніж у 1,15...1,18 разу (рис. 3.164).

Вплив добавок органічних речовин на відносний масовий вміст високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей. За даними термодинамічних розрахунків вплив добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену) на вміст конденсату в продуктах згорання розглядуваних сумішей не залежить від їх природи. Нижче буде розглянуто вплив величини добавки ε на вміст конденсату, наприклад, в продуктах згорання стехіометричних сумішей цирконію з нітратом натрію при вказаних вище діапазонах зміни зовнішнього тиску (рис. 3.165 – 3.172). З результатів, представлених на рис. 3.165 – 3.168, випливає, що із збільшенням зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па відбувається зростання вмісту конденсату в продуктах згорання суміші: у 1,15...1,18 разу – для добавок парафіну; у 1,14...1,17 разу – для добавок стеарину; у 1,09...1,16 разу – для добавок нафталіну; у 1,08...1,15 разу – для добавок антрацену. При цьому, незалежно від величини зовнішнього тиску збільшення кількості добавки у суміш ε суттєво впливає на характер залежності $g_{\kappa}^{Zr}(\varepsilon)$ (рис. 3.169 – 3.172): при значеннях $\varepsilon = \varepsilon_{min} = 0,08...0,10$ залежність $g_{\kappa}^{Zr}(\varepsilon)$ має мінімум $g_{\kappa min}^{Zr}$, значення якого залежать як від природи добавки, так й від зовнішнього тиску (табл. 3.17). Крім того, з рис. 3.169 – 3.172 також випливає, що як при $\varepsilon < \varepsilon_{min}$, так й при ε

$> \varepsilon_{min}$ збільшення зовнішнього тиску призводить тільки до підсилення залежності $g_{\kappa}^{Zr}(\varepsilon)$ незалежно від природи добавки.

Таблиця 3.17 - Значення $g_{\kappa min}^{Zr}$ для добавок парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену у склад стехіометричної суміші $Zr + NaNO_3$ залежно від зовнішнього тиску

$P, 10^5 \text{ Па}$			
1	10	50	100
Суміш $Zr + NaNO_3$ + парафін			
0,6013	0,6415	0,6718	0,7118
Суміш $Zr + NaNO_3$ + стеарин			
0,6174	0,6845	0,6943	0,7195
Суміш $Zr + NaNO_3$ + нафталін			
0,6315	0,6512	0,6614	0,6811
Суміш $Zr + NaNO_3$ + антрацен			
0,6415	0,6780	0,6847	0,7203

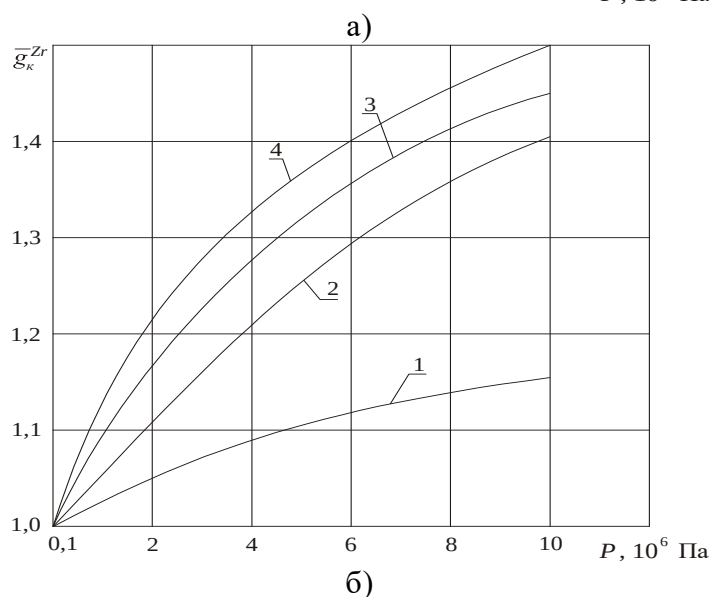
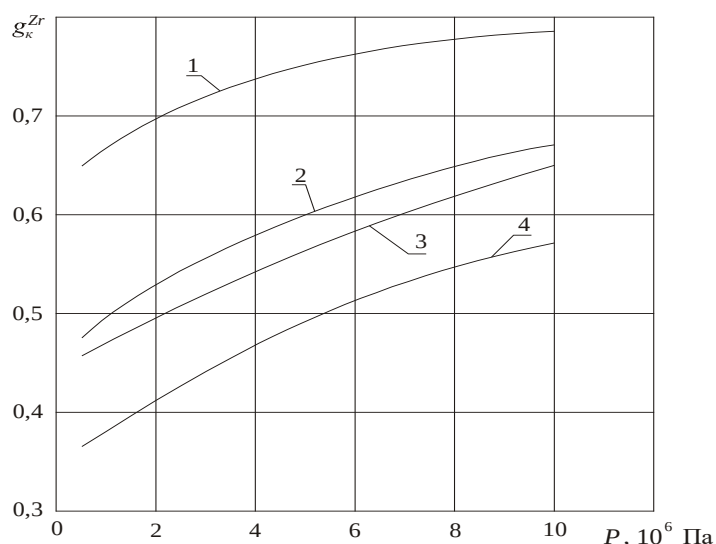
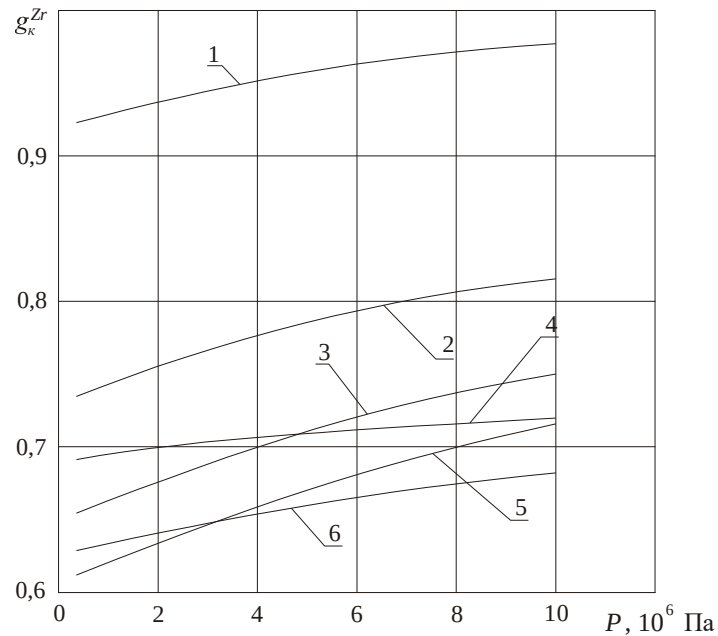


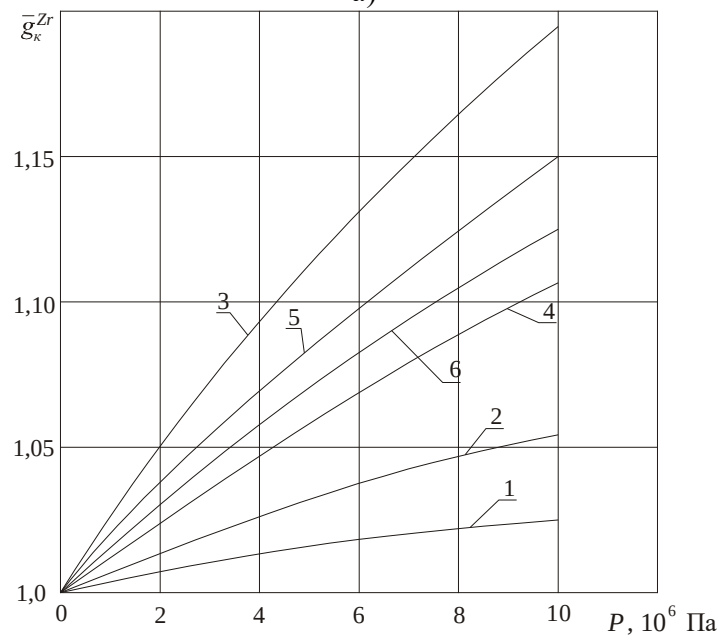
Рисунок 3.163 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричних сумішей від зовнішнього тиску: а)

– g_k^{Zr} ; б) – $\bar{g}_k^{Zr}$; 1 – Zr + NaNO₃, 2 – Zr + KNO₃, 3 – Zr + Sr(NO₃)₂, 4 – Zr + Ba(NO₃)₂

($\bar{g}_k^{Zr}$ – див. рис. 3.105).



а)

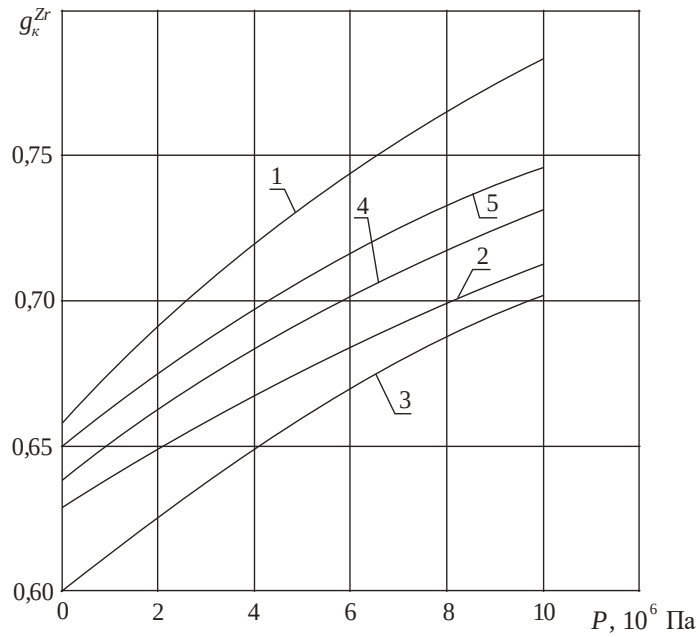


б)

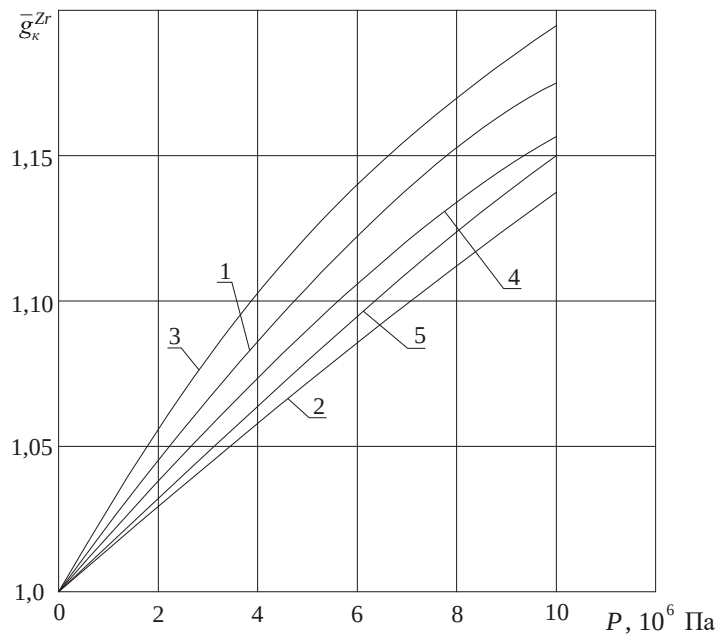
Рисунок 3.164 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей цирконію з нітратом натрію від зовнішнього тиску для різних значень коефіцієнта надлишку окислювача: а) – g_k^{Zr} ; б)

– $\bar{g}_k^{Zr}$; 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 0,5$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4 – $\alpha = 1,5$; 5 – $\alpha = 2,5$; 6 – $\alpha = 3,5$ ($\bar{g}_k^{Zr}$ –

див. рис. 3.105).



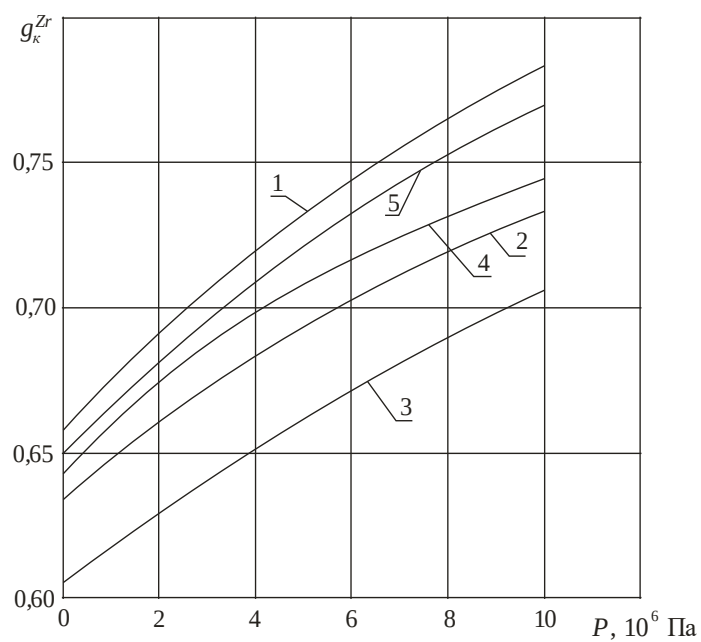
а)



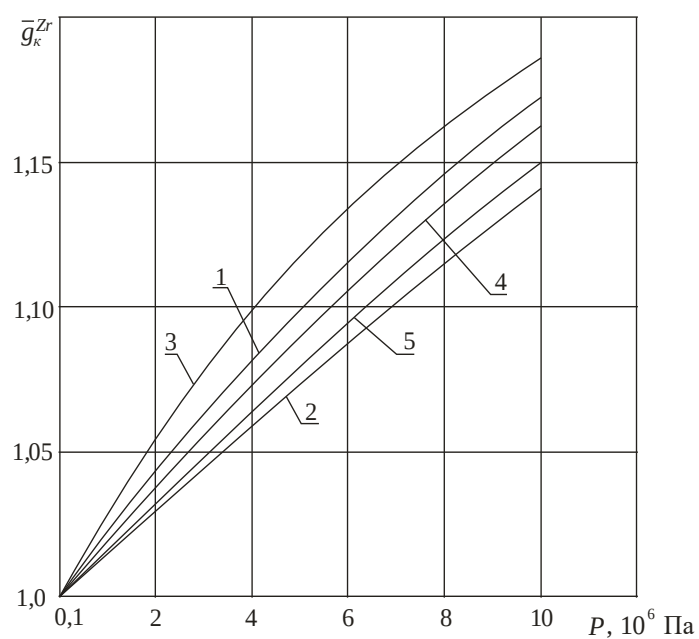
б)

Рисунок 3.165 – Вплив добавки парафіну у стехіометричній суміші цирконію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску: а) – g_k^{Zr} ; б) – $\bar{g}_k^{Zr}$; 1 – $\epsilon = 0$;

2 – $\epsilon = 0,05$; 3 – $\epsilon = 0,10$; 4 – $\epsilon = 0,15$; 5 – $\epsilon = 0,20$ ($\bar{g}_k^{Zr}$ – див. рис. 3.105) .

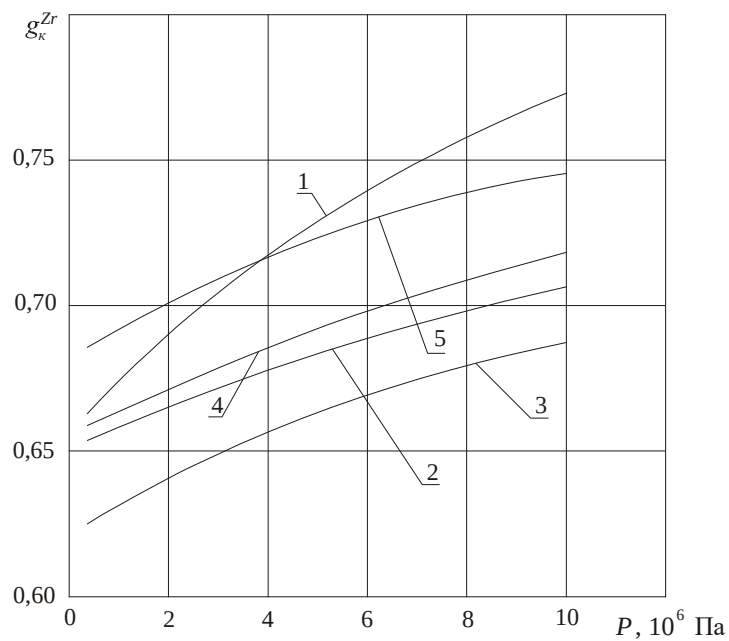


а)

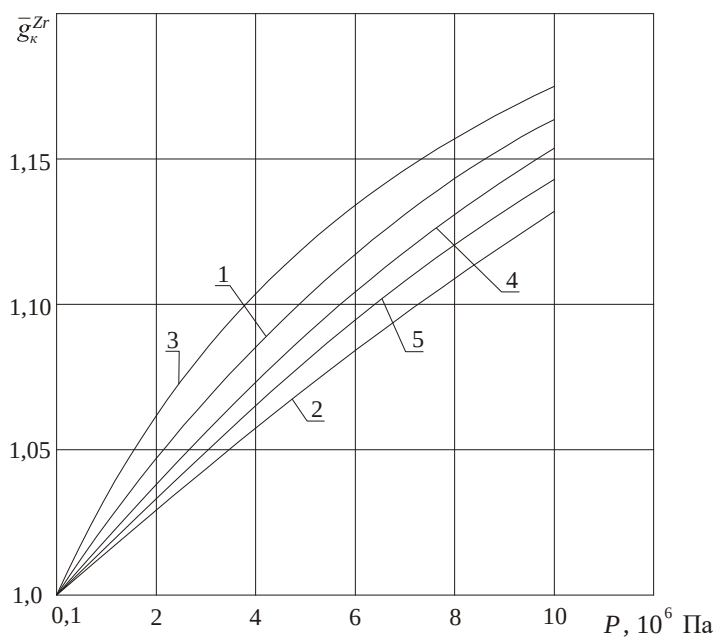


б)

Рисунок 3.166 – Вплив добавки стеарину у стехіометричній суміші цирконію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.165).

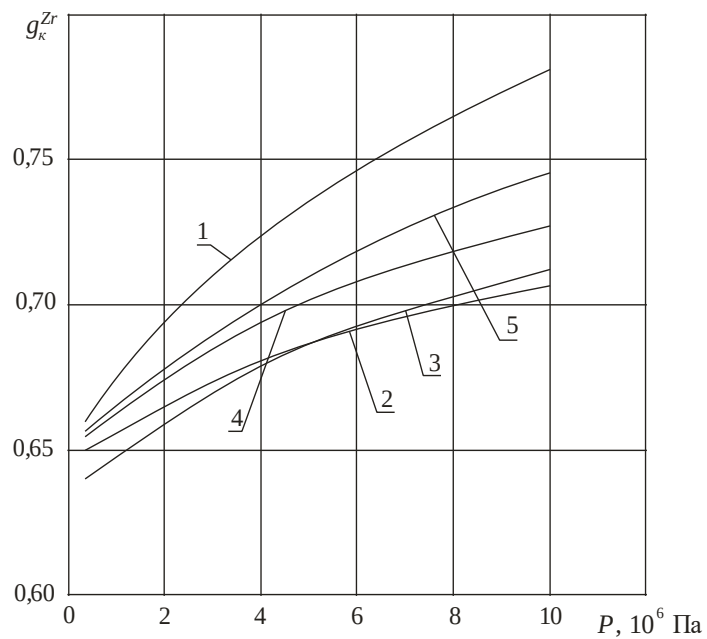


а)

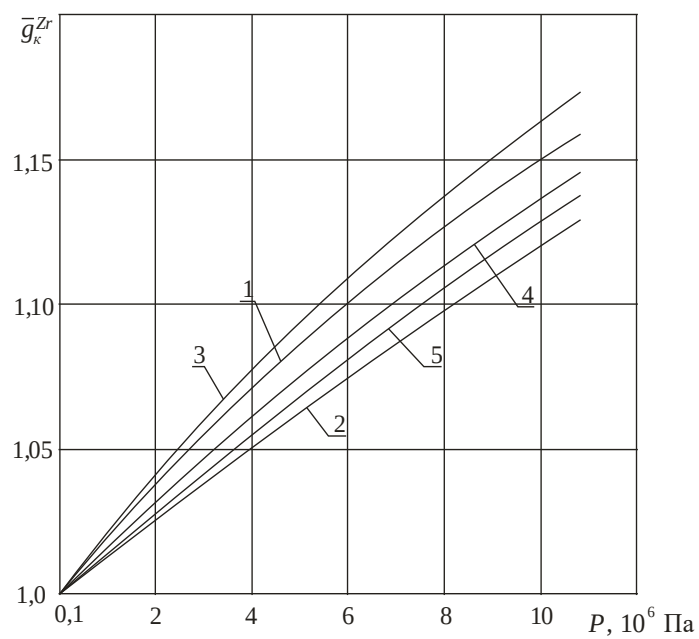


б)

Рисунок 3.167 – Вплив добавки нафталіну у стехіометричній суміші цирконію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.165).



а)



б)

Рисунок 3.168 – Вплив добавки антрацену у стехіометричній суміші цирконію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.165).

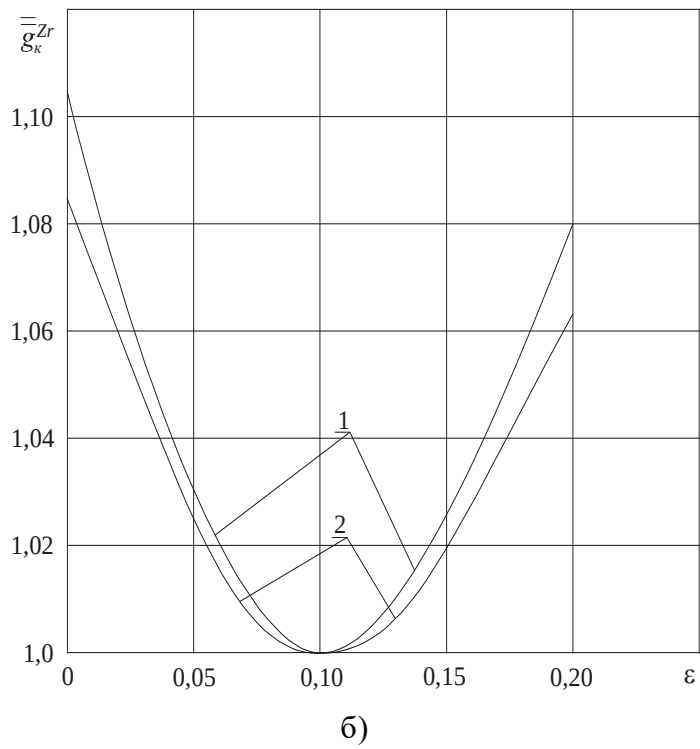
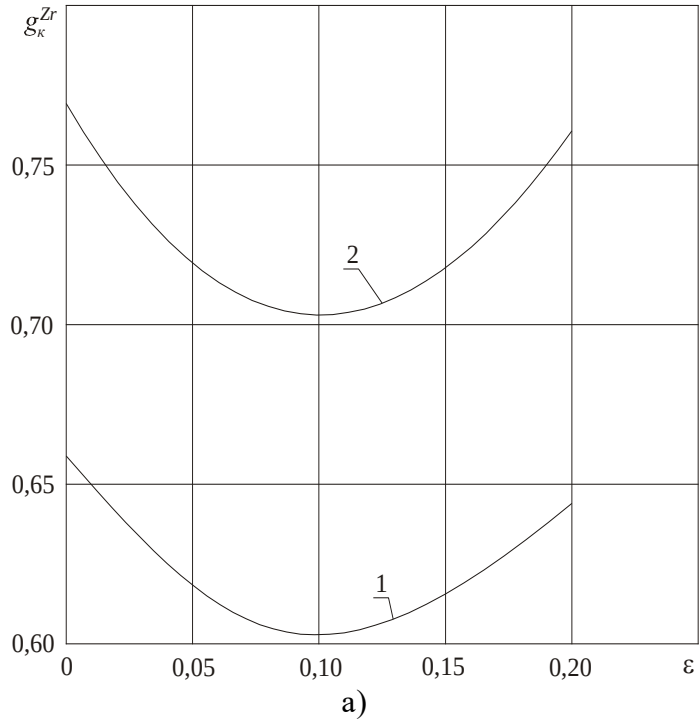


Рисунок 3.169 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па ($\bar{g}_k^{Zr}$ – див. рис. 3.111).

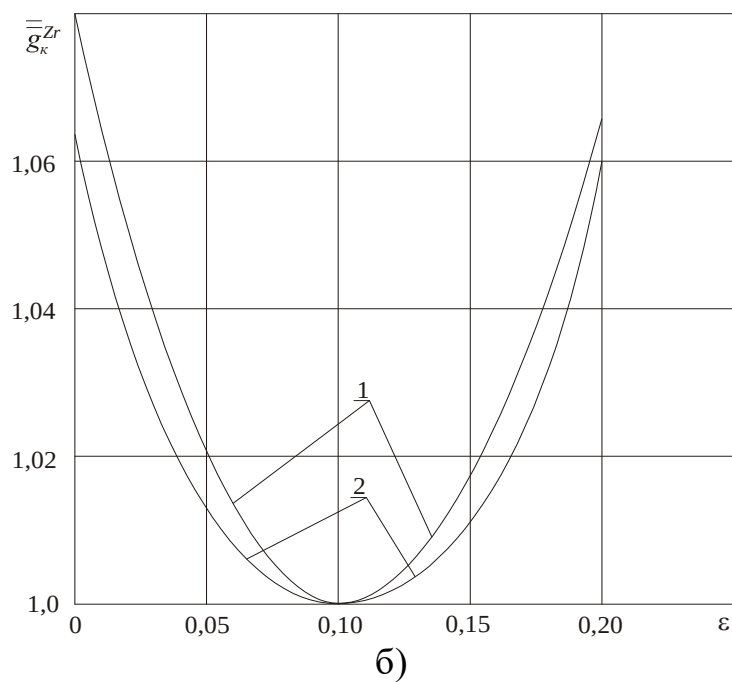
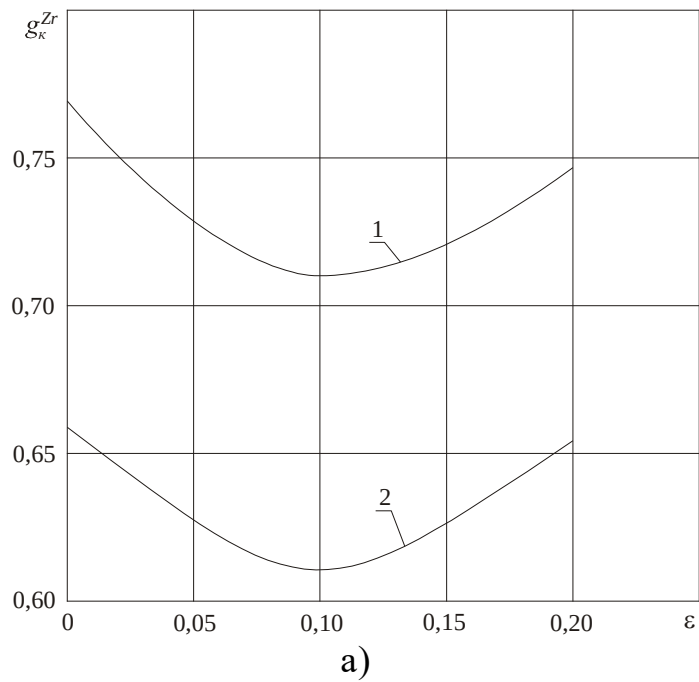


Рисунок 3.170 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3169).

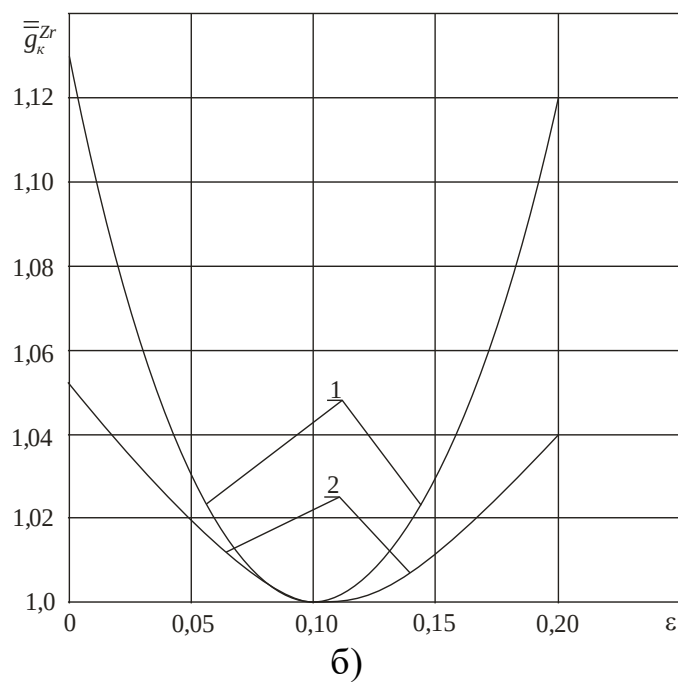
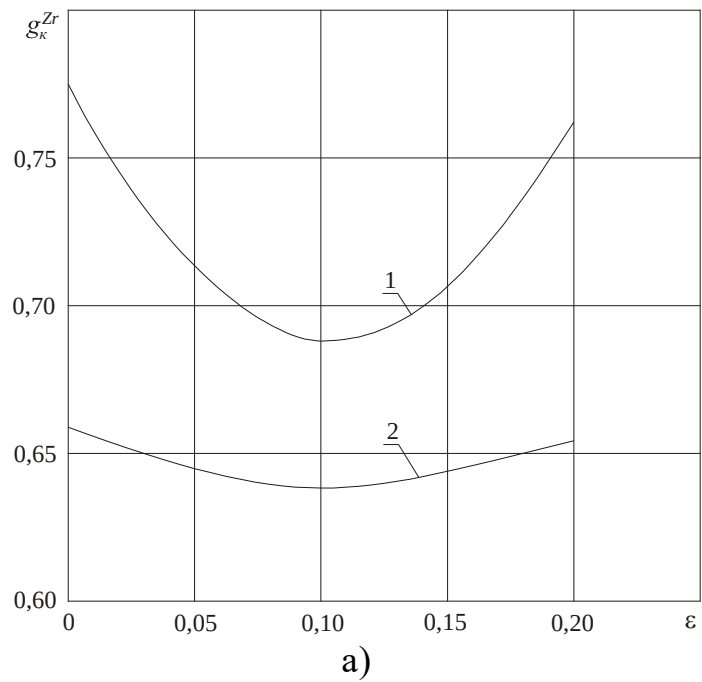
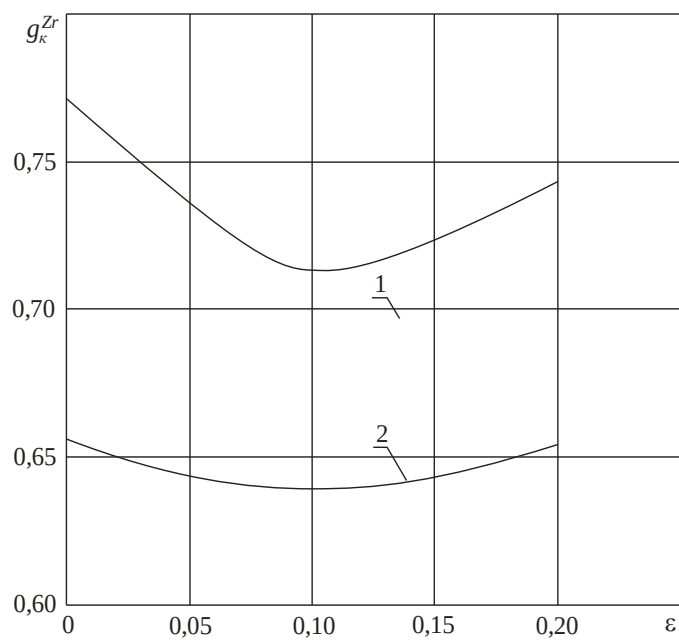
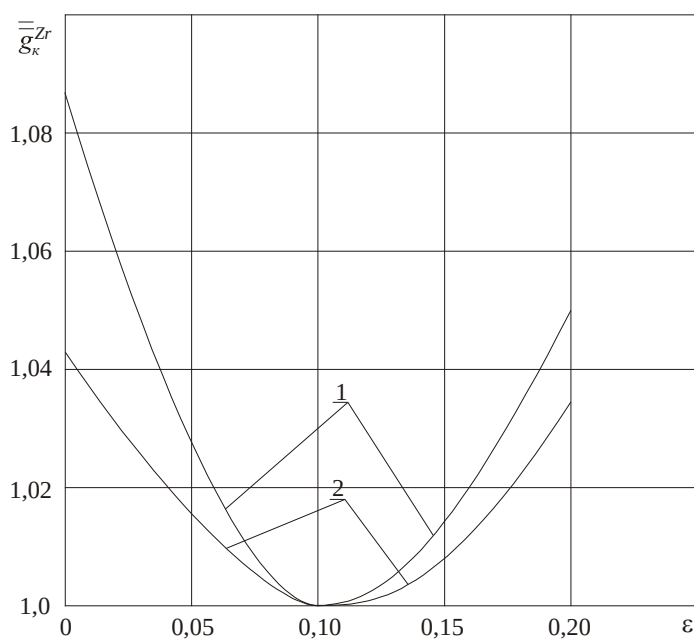


Рисунок 3.171 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.169).



а)



б)

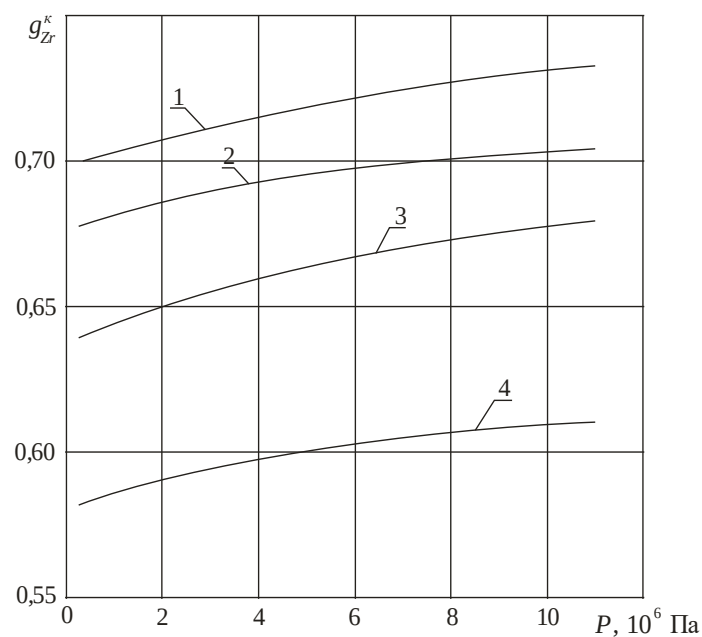
Рисунок 3.172 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.169).

3.12 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-цирконієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

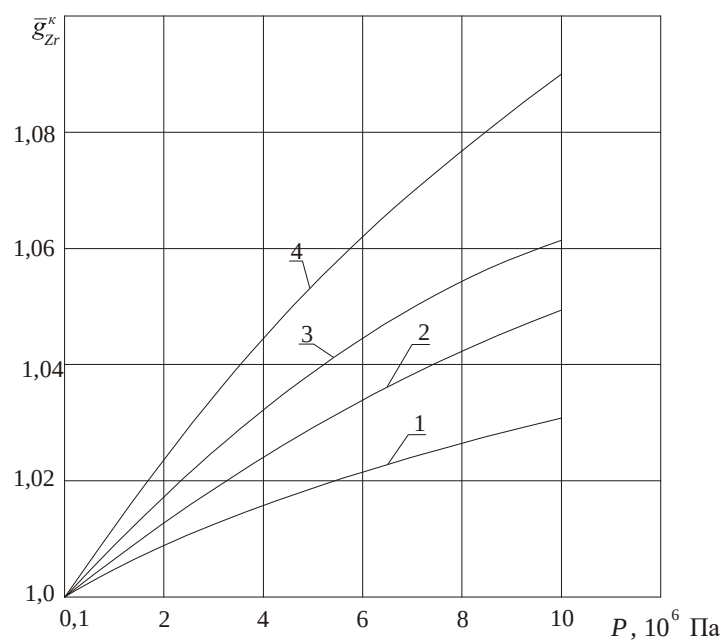
З розрахункових даних, представлених на рис. 3.173, випливає, що відносний масовий вміст неокисленого цирконію g_{Zr}^k в продуктах згорання розглядуваних сумішей поблизу верхньої концентраційної межі горіння ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2$) залежить від зовнішнього тиску: збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання величини g_{Zr}^k тільки у 1,03...1,09 разу. Однак при збільшенні коефіцієнта надлишку окислювача в діапазоні 0,2...0,8 (при $\alpha > 0,8$ величина g_{Zr}^k в продуктах згорання суміші вже складає тисячні частки, тобто можна вважати, що $g_{Zr}^k \approx 0$) відбувається суттєве підсилення залежності $g_{Zr}^k(P)$ (рис. 3.174): наприклад, для суміші $Zr + NaNO_3$ при зростанні тиску в діапазоні $10^5 \dots 10^7$ Па для $\alpha = 0,3$ величина g_{Zr}^k збільшується у 1,04 разу, для $\alpha = 0,5$ – у 1,16 разу, а для $\alpha = 0,8$ – у 1,62 разу.

Вплив добавок органічних речовин на відносний масовий вміст неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші. Аналіз результатів термодинамічних розрахунків показує, що поблизу верхньої концентраційної межі горіння сумішей незалежно від природи добавки зміна зовнішнього тиску практично не впливає на величину g_{Zr}^k : наприклад, для сумішей цирконію з нітратом натрію збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зміни значень $\bar{g}_{Zr}^k$ ($\bar{g}_{Zr}^k = \frac{g_{Zr}^k}{g_{Zr}^k|_{\varepsilon=0}}$) лише в

діапазоні 0,98...1,08 (рис. 3.175 – 3.179). При цьому, для тисків $10^5...10^7$ Па збільшення величини добавки у суміші до 20 % призводить тільки до зменшення значень g_{Zr}^k у 1,18...1,60 разу (рис. 3.179 – 3.182).



а)

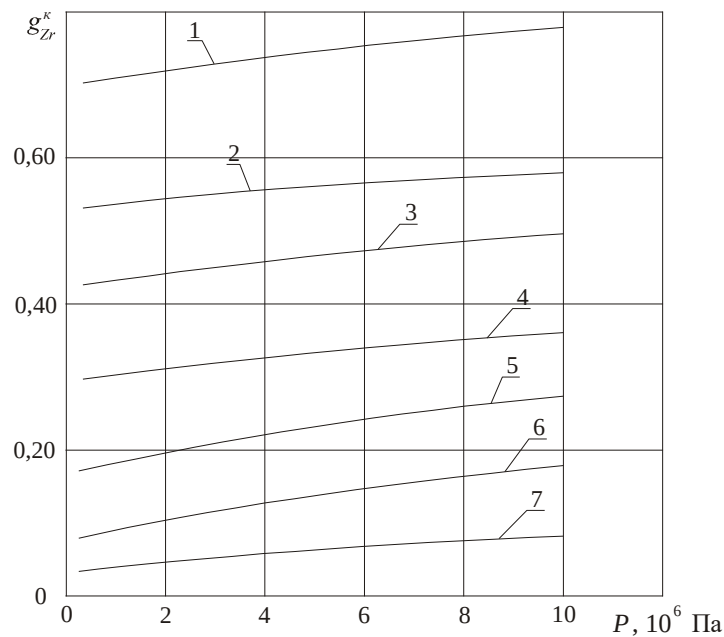


б)

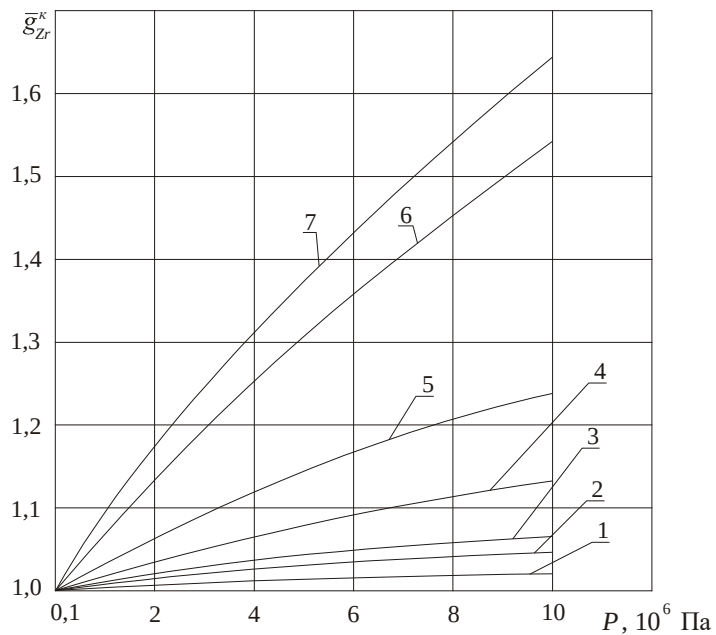
Рисунок 3.173 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію g_{Zr}^k в продуктах згорання сумішей поблизу верхньої концентраційної межі горіння від

зовнішнього тиску ($\alpha = \alpha_{\text{ВПГ}} = 0,2$): 1 – Zr + NaNO₃, 2 – Zr + KNO₃, 3 – Zr +

Sr(NO₃)₂, 4 – Zr + Ba(NO₃)₂ ($\bar{g}_{\text{Zr}}^{\text{к}}$ – див. рис. 3.115).



а)



б)

Рисунок 3.174 – Вплив співвідношення компонентів у суміші цирконію з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах її згорання від зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 0,3$; 3 – $\alpha = 0,4$; 4 – α

$= 0,5$; 5 – $\alpha = 0,6$; 6 – $\alpha = 0,7$; 7 – $\alpha = 0,8$; а) – $g_{\text{Zr}}^{\text{к}}$; б) – $\bar{g}_{\text{Zr}}^{\text{к}}$.

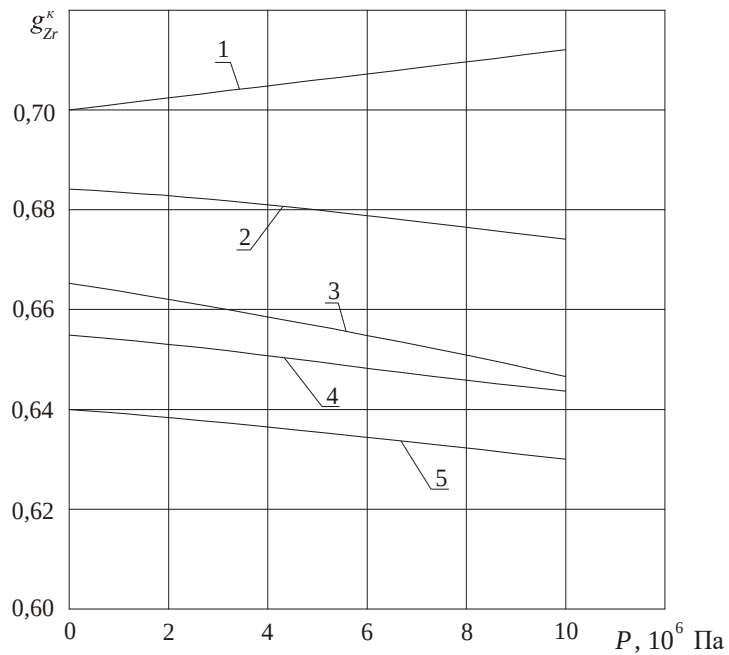


Рисунок 3.175 – Вплив добавки парафіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{ВПГ} = 0,2$)

(решта позначень аналогічна рис. 3.117).

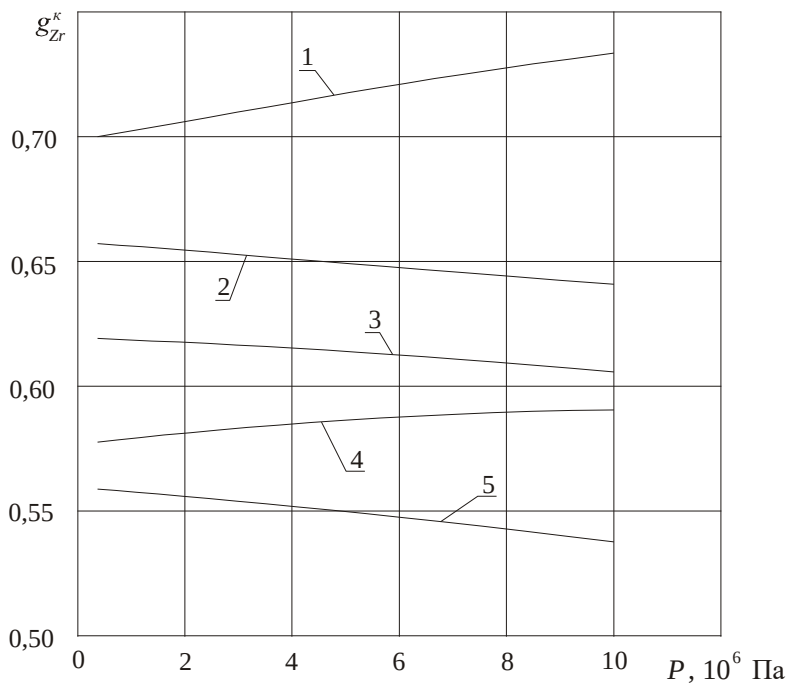


Рисунок 3.176 – Вплив добавки стеарину на залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{ВПГ} = 0,2$)

(решта позначень аналогічна рис. 3.117).

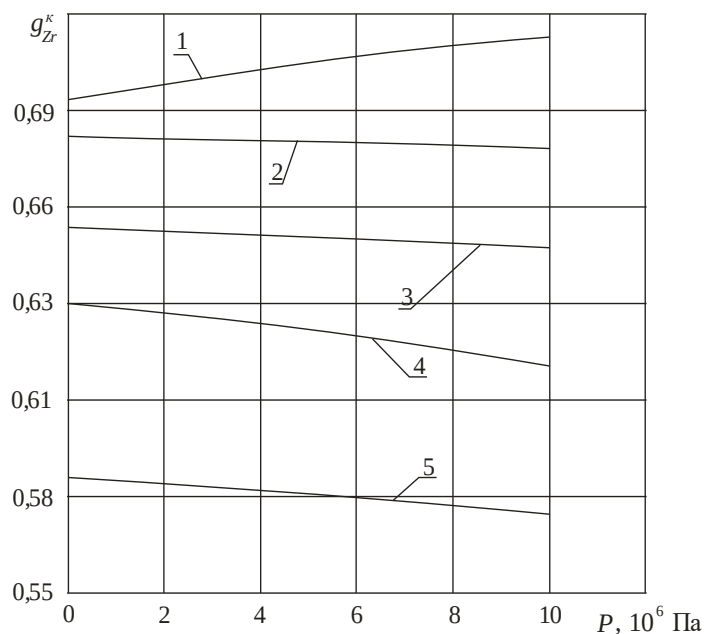


Рисунок 3.177 – Вплив добавки нафталіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{B\Pi\Gamma} = 0,2$)

(решта позначень аналогічна рис. 3.117).

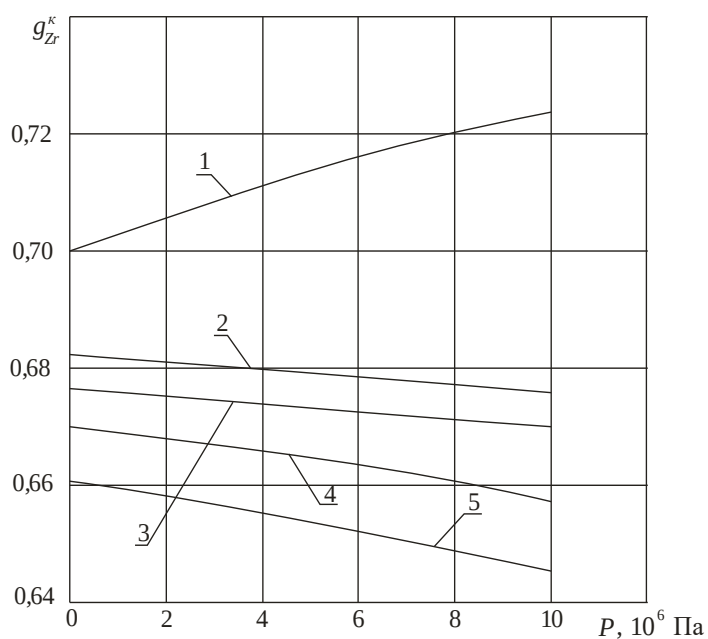


Рисунок 3.178 – Вплив добавки антрацену на залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{B\Pi\Gamma} = 0,2$)

(решта позначень аналогічна рис. 3.117).

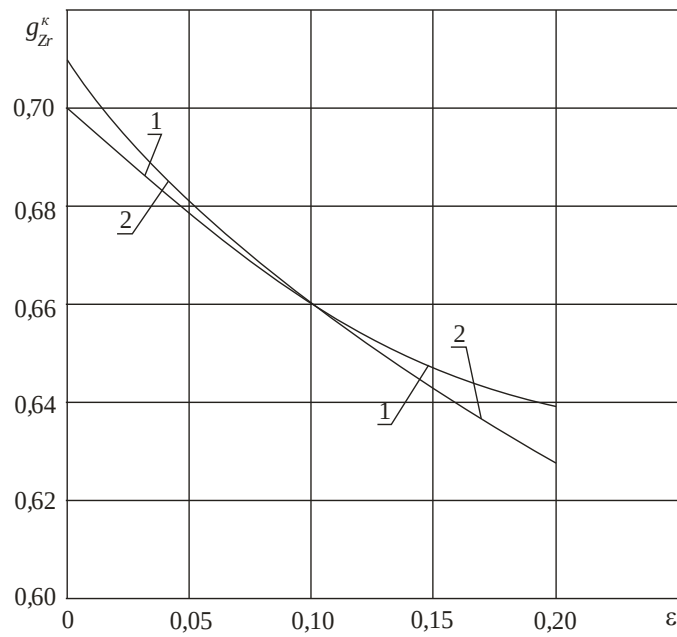


Рисунок 3.179 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

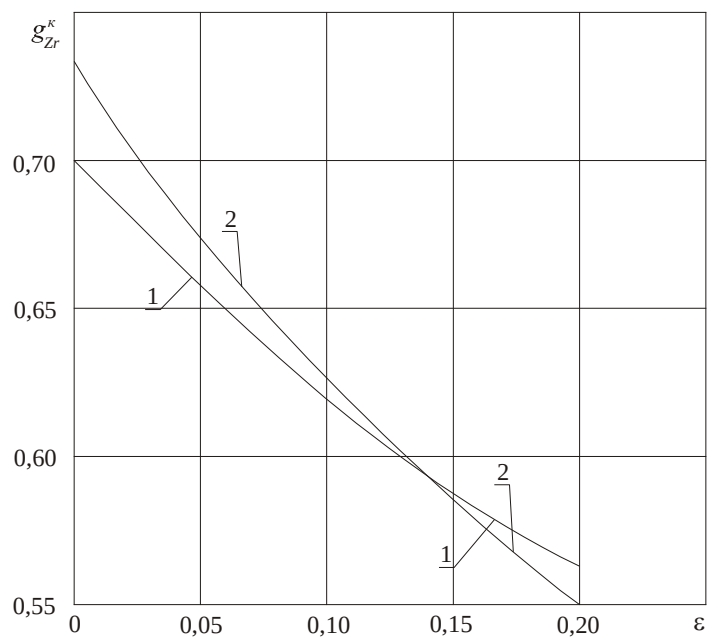


Рисунок 3.180 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

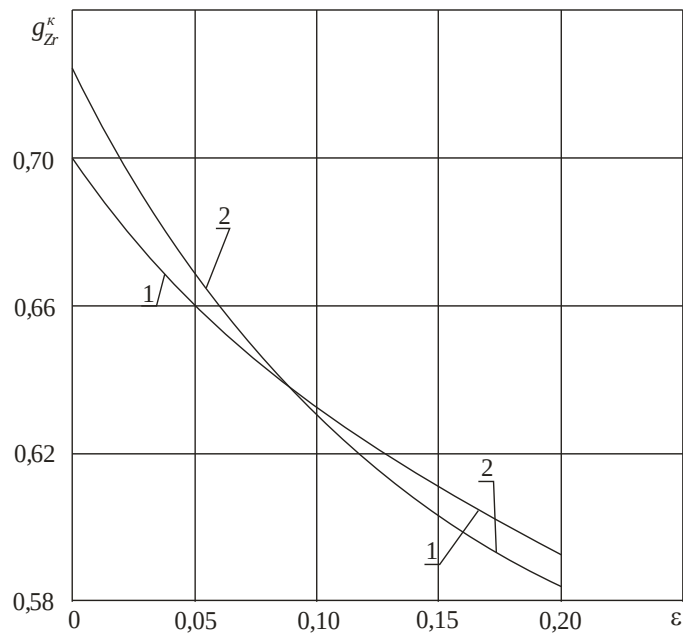


Рисунок 3.181 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

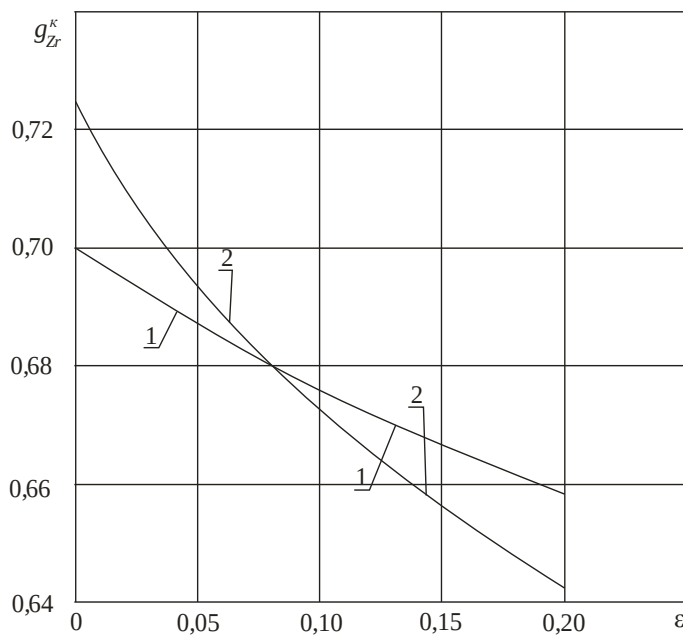


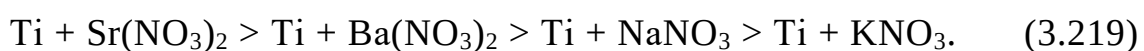
Рисунок 3.182 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого цирконію в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.121).

3.13 Температура продуктів згорання нітратно-титанових сумішей, вплив природи окислювача та добавок органічних речовин

Термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згорання сумішей проводили при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па та коефіцієнтах надлишку окислювача $\alpha = \alpha_{\text{ВПГ}} \dots \alpha_{\text{НПГ}}$, де $\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,3 \dots 0,4$ – верхня концентраційна межа горіння суміші, а $\alpha_{\text{НПГ}} = 1,3 \dots 1,4$ – нижня концентраційна межа її горіння.

Двохкомпонентні суміші титан + окислювач. За даними термодинамічних розрахунків температура продуктів згорання нітратно-титанових сумішей (НТС) також, як й у випадку розглянутих вище сумішей, суттєво залежить від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску (рис. 3.183 – 3.186) та має максимум $T_{\text{гmax}} = 3286 \dots 4598$ К, що лежить в області $\alpha_{T_{\text{гmax}}} = 0,97 \dots 1,02$. Збільшення тиску від 10^5 Па до 10^7 Па для усіх α призводить до зростання $T_{\text{гmax}}$: для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ – від 3291 К до 4193 К; для суміші $\text{Ti} + \text{KNO}_3$ – від 3286 К до 4147 К; для суміші $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – від 3344 К до 4598 К; для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – від 3320 К до 4514 К. Встановлено, що температура продуктів згорання сумішей на верхній ($\alpha_{\text{ВПГ}} = 0,3$) та нижній ($\alpha_{\text{НПГ}} = 1,4$) концентраційних межах горіння при зміні тиску в межах $10^5 \dots 10^7$ Па змінюється залежно від природи окислювача наступним чином: для суміші $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$ – від 1744 К до 2698 К та від 2516 К до 3019 К; для суміші $\text{Ti} + \text{KNO}_3$ – від 1610 К до 2497 К та від 2405 К до 2844 К; для суміші $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – від 1806 К до 2809 К та від 2621 К до 3586 К; для суміші $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – від 1793 К до 2756 К та від 2528 К до 3521 К. З результатів розрахунків, представлених на рис. 3.187 – 3.190,

впливає, що для розглядуваних сумішей при надлишку металічного пального ($\alpha < 1$) збільшення зовнішнього тиску призводить до підсилення залежності $T_r(\alpha)$, а у випадку надлишку окислювача ($\alpha > 1$) – навпаки, вже до її послаблення. Аналіз залежностей $T(P)_{gmax}$ для розглядуваних сумішей (рис. 3.191) показує, що за ступенем їх послаблення суміші розташовуються у вигляду наступного ряду:



Вплив добавок органічних речовин на максимальну температуру продуктів згорання суміші титан + нітрат натрію. Згідно з розрахунковими даними (рис. 3.192 – 3.195) введення у суміш добавки органічної речовини (парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену) у кількості до 20 % не відбивається на характері залежності $T(\varepsilon)_{gmax}$: збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання величини T_{gmax} , наприклад, для парафіну – у 1,27...1,77 разу, для стеарину – у 1,27...1,63 разу, для нафталіну – у 1,27...1,69 разу, а для антрацену – у 1,27...1,68 разу. При цьому із збільшенням кількості добавки в діапазоні $\varepsilon = 0...20$ % залежності $T(P)_{gmax}$ для розглядуваної суміші помітно підсилюються: наприклад, при збільшенні тиску до 10^7 Па значення T_{gmax} зростають у 1,78 разу (для парафіну), у 1,75 разу (для стеарину), у 1,73 разу (для нафталіну) та у 1,71 разу (для антрацену).

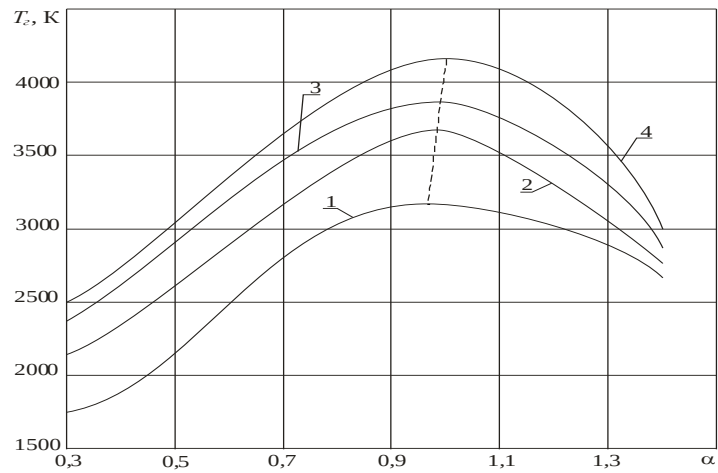


Рисунок 3.183 – Залежність температури продуктів згорання суміші титана з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^6$ Па (2); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3); $P = 10^7$ Па (4).

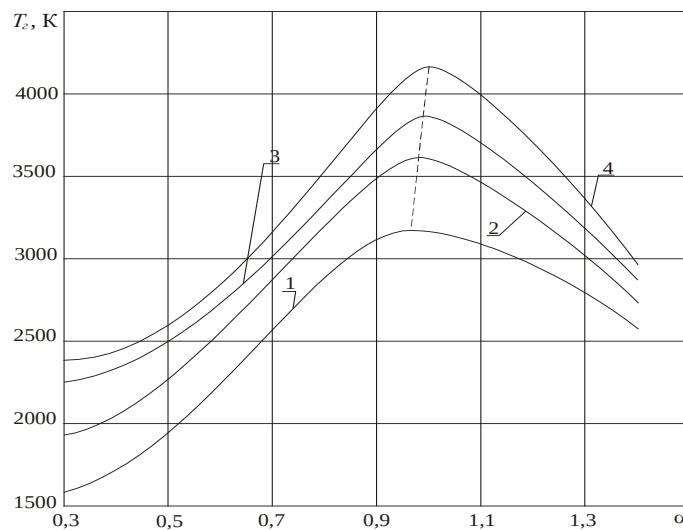


Рисунок 3.184 – Залежність температури продуктів згорання суміші титана з нітратом калію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^6$ Па (2); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3); $P = 10^7$ Па (4).

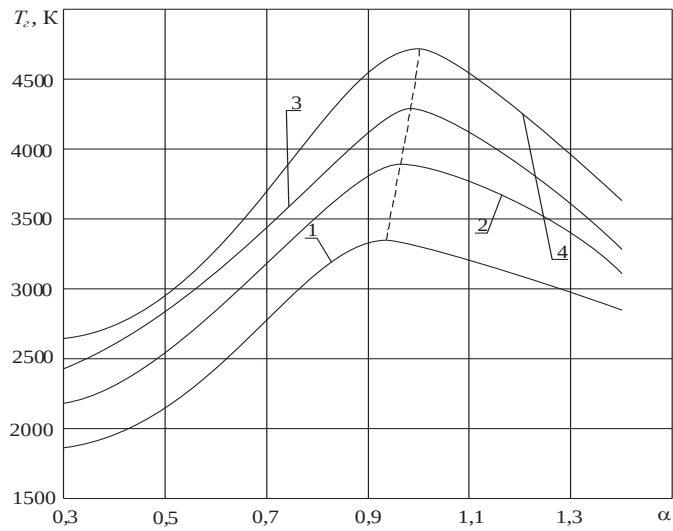


Рисунок 3.185 – Залежність температури продуктів згорання суміші титана з нітратом стронцію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^6$ Па (2); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3); $P = 10^7$ Па (4).

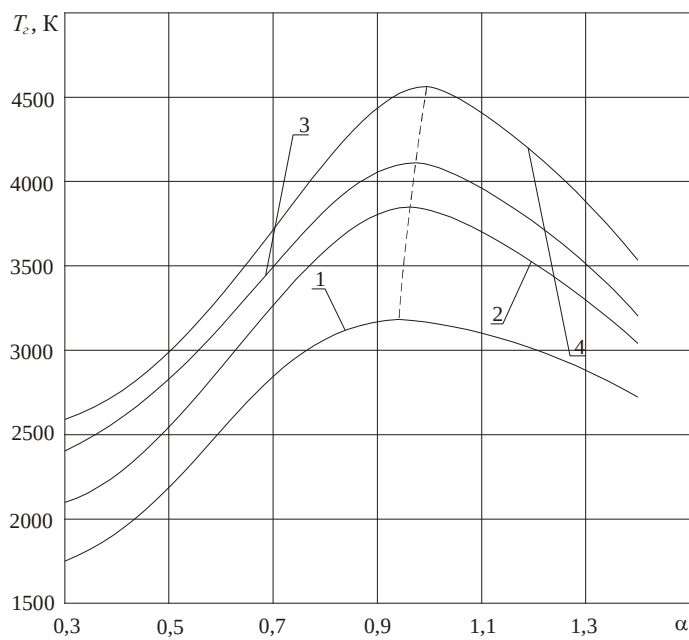


Рисунок 3.186 – Залежність температури продуктів згорання суміші титана з нітратом барію від коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^6$ Па (2); $P = 0,5 \cdot 10^7$ Па (3); $P = 10^7$ Па (4).

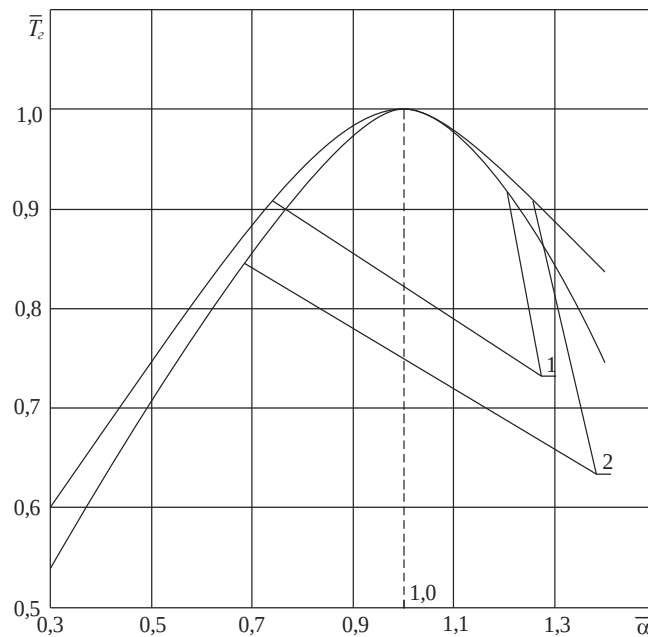


Рисунок 3.187 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші титана з нітратом натрію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

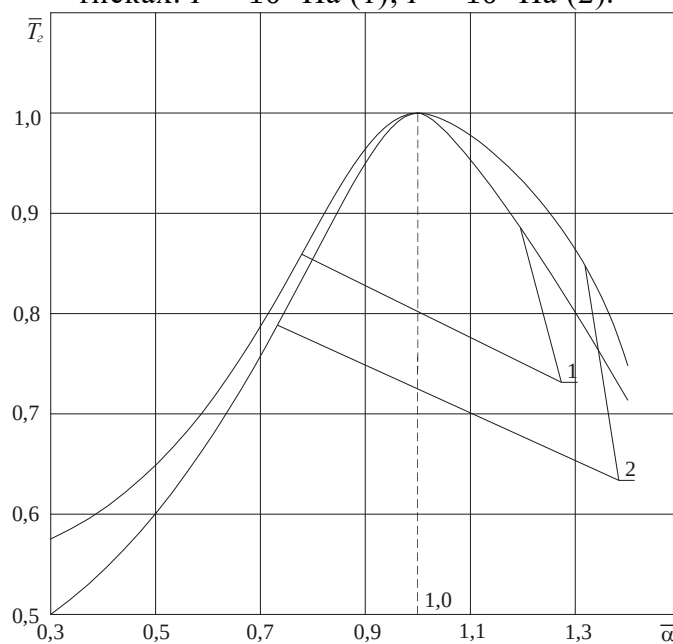


Рисунок 3.188 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші титана з нітратом калію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

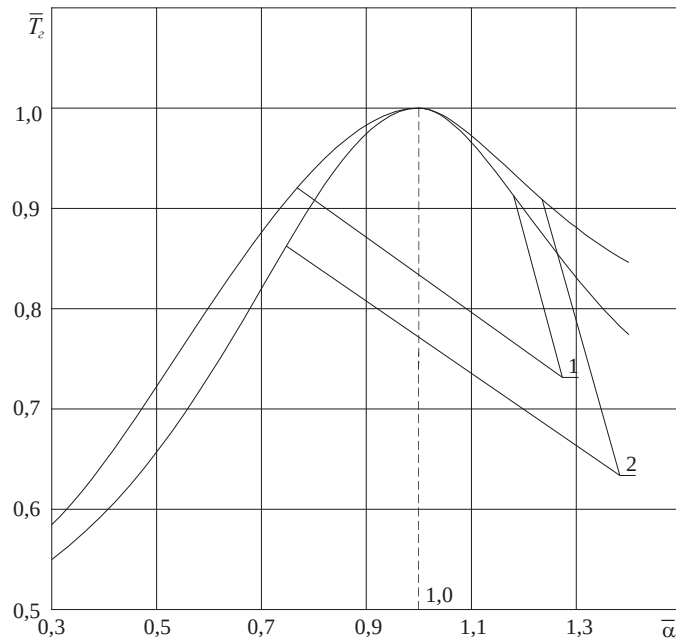


Рисунок 3.189 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші титана з нітратом стронцію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

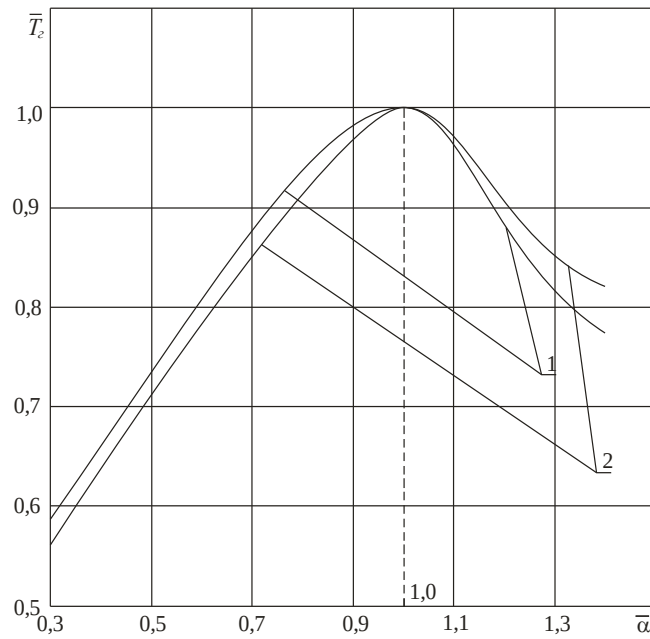
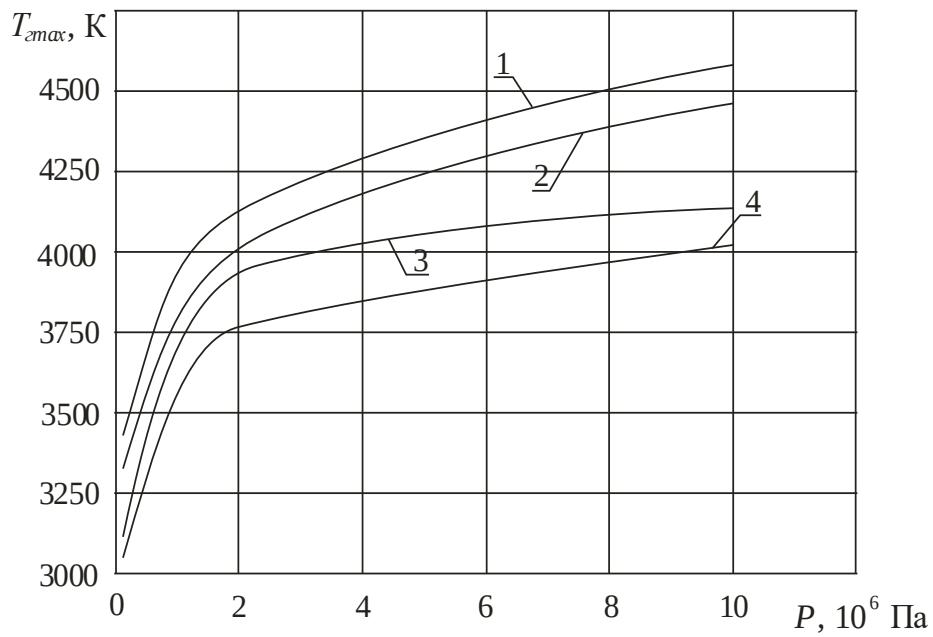
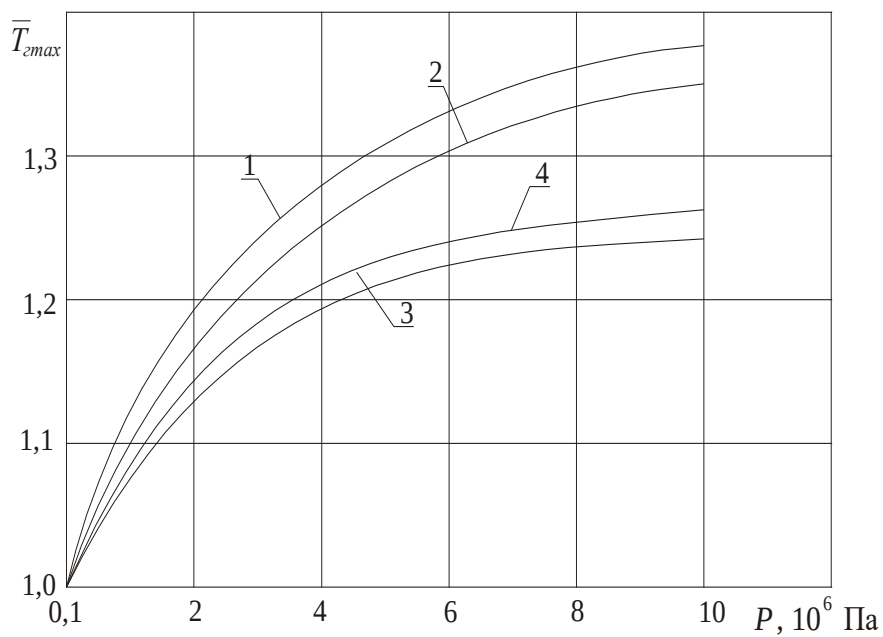


Рисунок 3.190 – Залежність безрозмірної температури продуктів згорання суміші титана з нітратом барію від безрозмірного коефіцієнта надлишку окислювача при тисках: $P = 10^5$ Па (1); $P = 10^7$ Па (2).

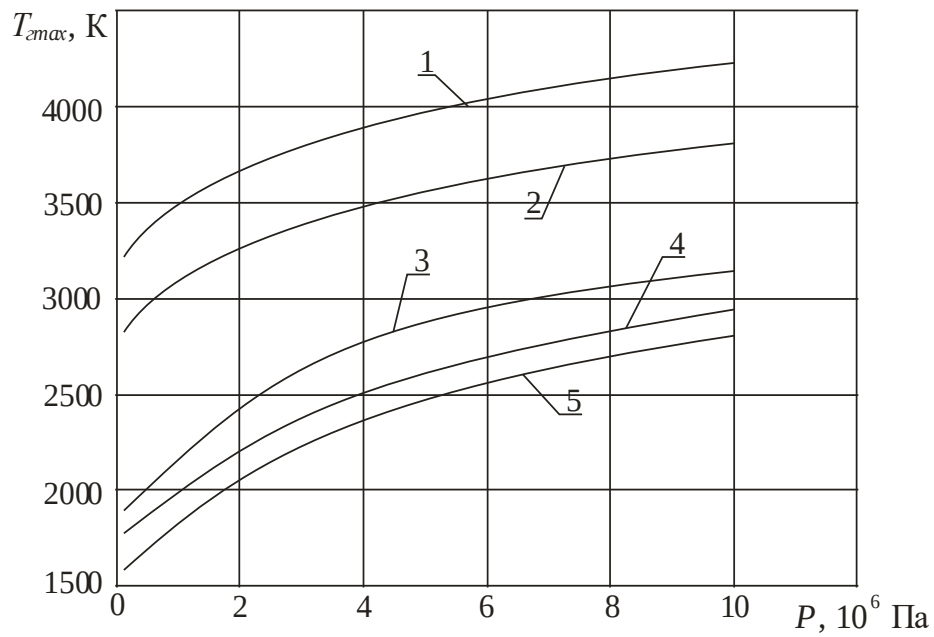


а)

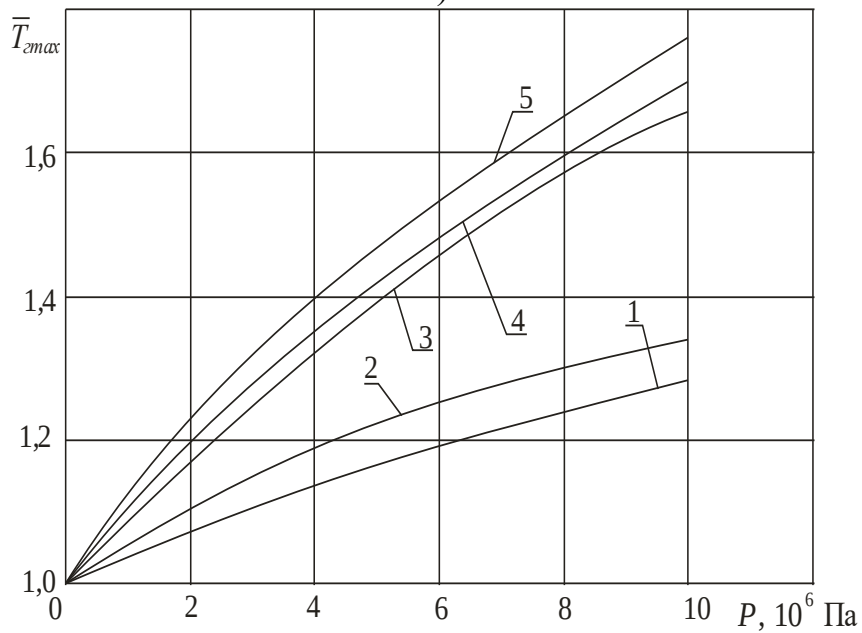


б)

Рисунок 3.191 – Залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання сумішей від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – Ti + Sr(NO₃)₂; 2 – Ti + Ba(NO₃)₂; 3 – Ti + NaNO₃; 4 – Ti + KNO₃.



а)



б)

Рисунок 3.192 – Вплив добавки парафіну у склад суміші титана з нітратом натрію на залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): 1 – $\epsilon = 0$; 2 – $\epsilon = 0,05$; 3 – $\epsilon = 0,1$; 4 – $\epsilon = 0,15$; 5 – $\epsilon =$

0,20 ($\bar{T}_{max}$ – див. рис. 3.98).

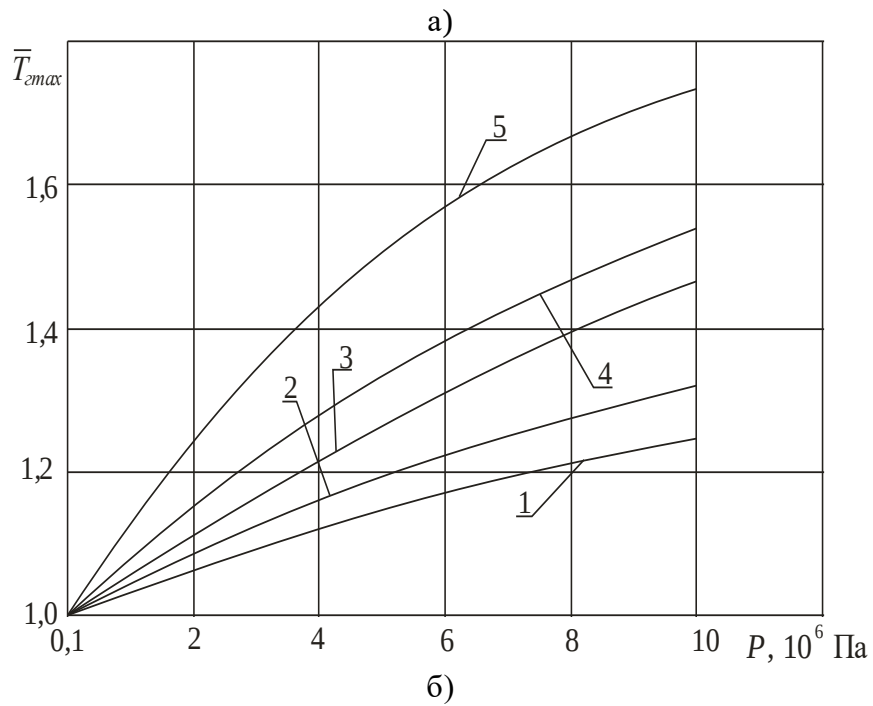
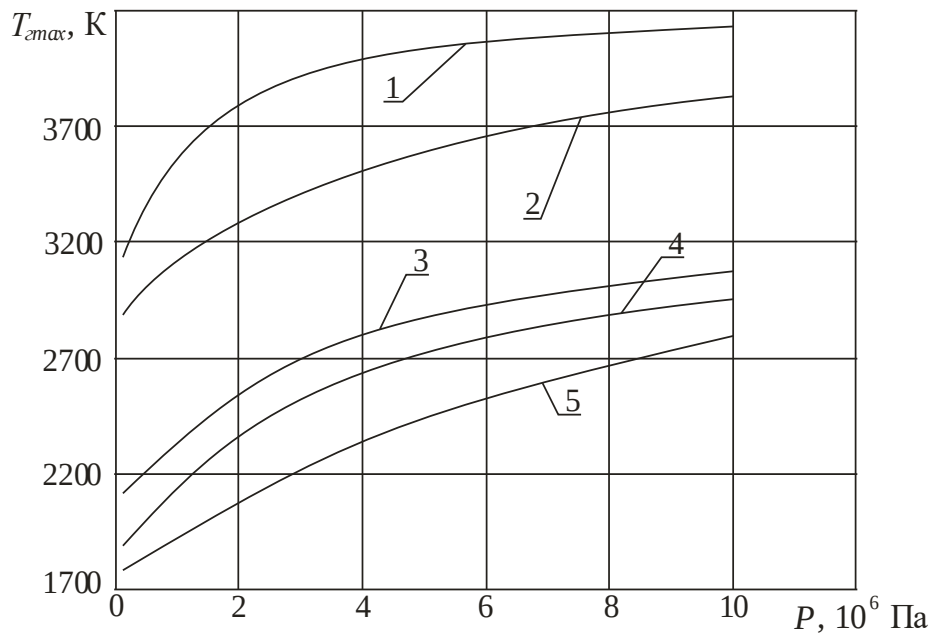
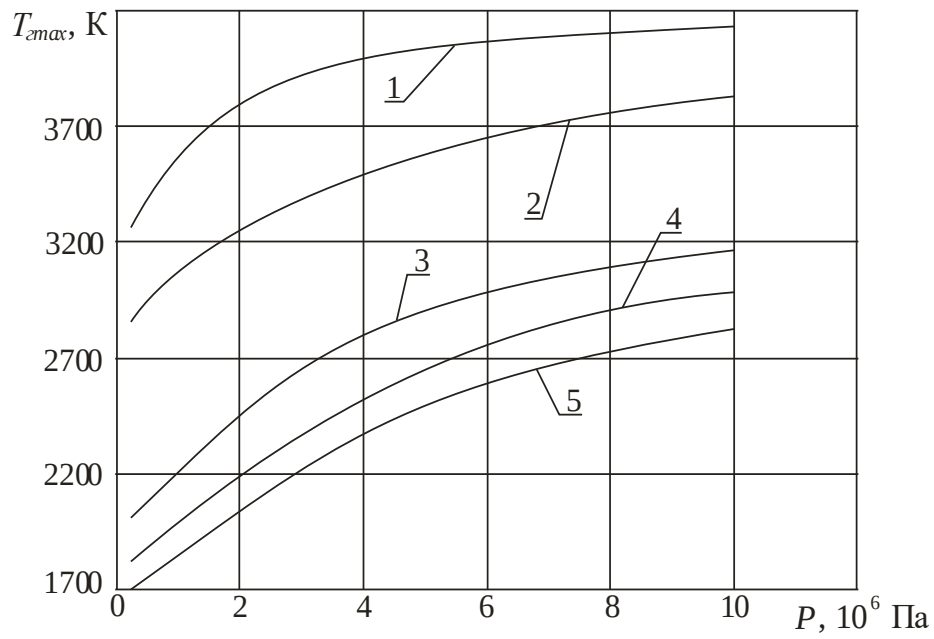
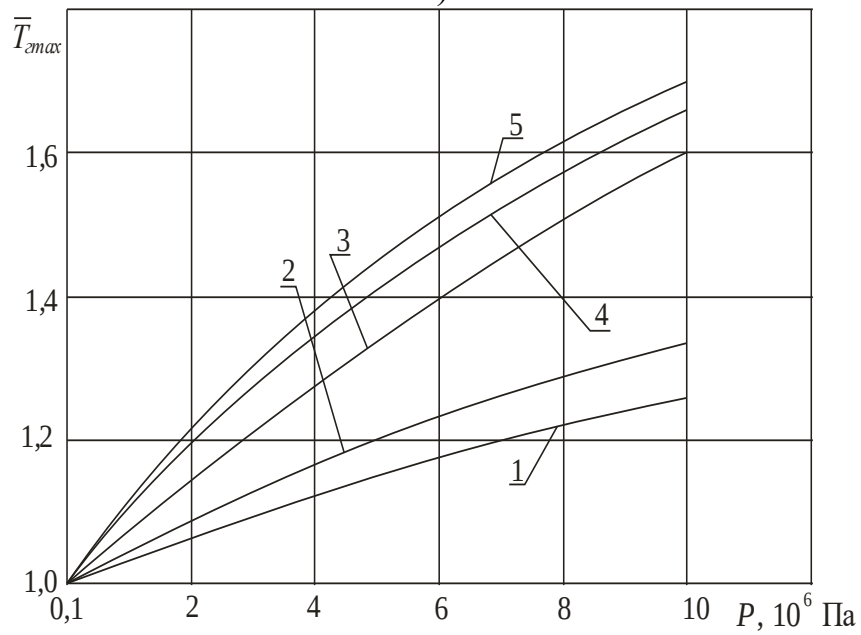


Рисунок 3.193 – Вплив добавки стеарину у склад суміші титана з нітратом натрію на залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$) (решта позначень аналогічна рис. 3.192).

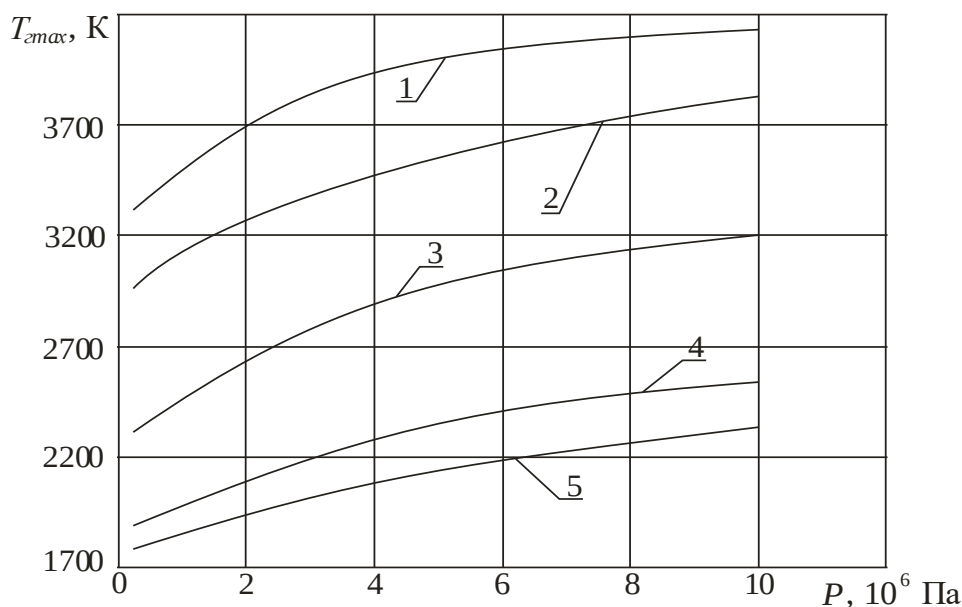


a)

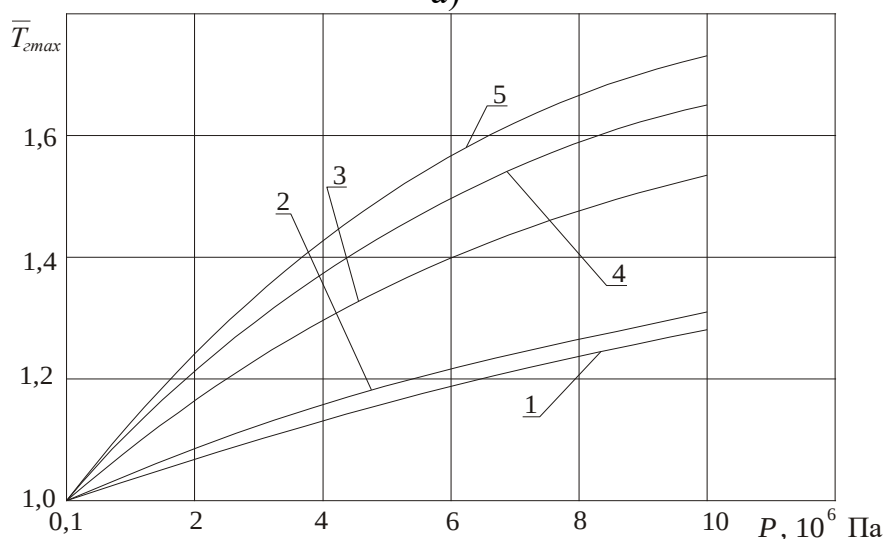


б)

Рисунок 3.194 – Вплив добавки нафталіну у склад суміші титана з нітратом натрію на залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$) (решта позначень аналогічна рис. 3.192).



а)



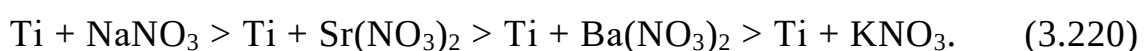
б)

Рисунок 3.195 – Вплив добавки антрацену у склад суміші титана з нітратом натрію на залежність максимальної (а) та відносної (б) температур продуктів згорання від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$) (решта позначень аналогічна рис. 3.192).

3.14 Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання нітратно-титанових сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

Дані термодинамічних розрахунків вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей титана з нітратом натрію представлені на рис. 3.196 – 3.197. З цих даних видно, що відносний вміст

високотемпературного конденсату g_K^{Ti} в продуктах згорання розглядуваних сумішей суттєво залежить від зовнішнього тиску (рис. 3.196): 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 разу. При цьому за ступенем підсилення залежності $g_K^{Ti}(P)$ суміші можна розташувати у вигляді наступного ряду:



Крім того, збільшення вмісту окислювача у суміші від $\alpha = 0,3$ до $\alpha = 1,4$ призводить до суттєвого послаблення залежності $g_K^{Ti}(P)$ (рис. 3.197): 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 разу, для $\alpha = 0,4$ – у 1,63 разу, для $\alpha = 0,5$ – у 1,57 разу, для $\alpha = 1,0$ – у 1,1 разу та для $\alpha = 1,4$ – лише у 1,06 разу.

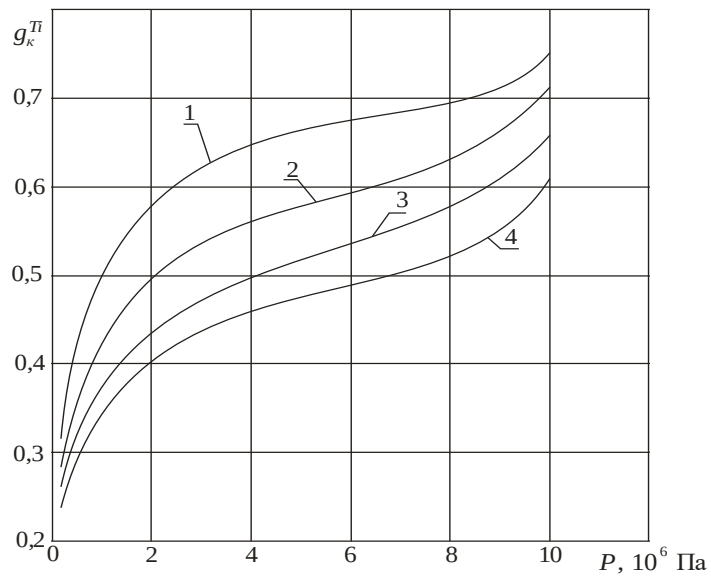
Аналіз результатів термодинамічного моделювання дозволяє зробити висновок, що введення органічних речовин до складу піротехнічних сумішей — зокрема парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену — впливає на формування високотемпературного конденсату в продуктах згорання. Незважаючи на різну хімічну природу зазначених добавок, характер їх впливу виявляється однаковим для всіх досліджуваних сумішей, що свідчить про універсальність механізму їх дії в умовах високотемпературного горіння.

Високотемпературний конденсат, як правило, включає тверді фазові продукти — оксиди, нітриди, карбіди, а також залишкові метали, які утворюються внаслідок термохімічного розкладу компонентів суміші.

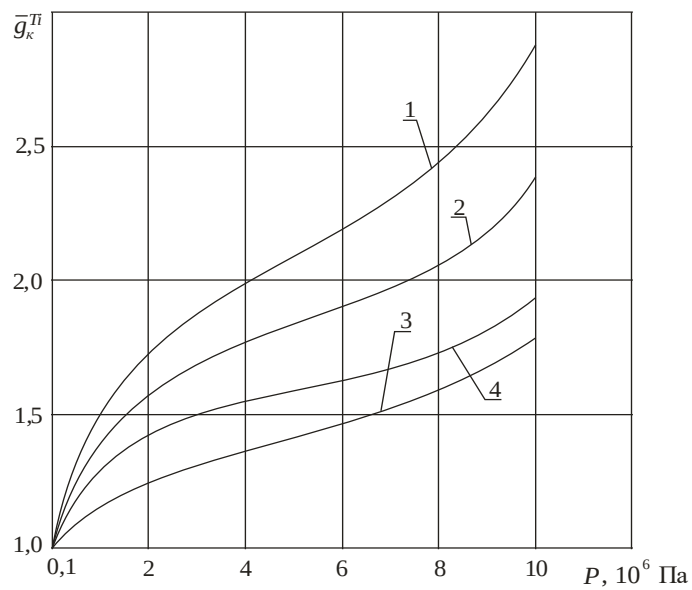
Його масова частка є важливим показником, що характеризує ефективність енерговиділення, ступінь завершеності реакції, а також пожежонебезпечні властивості виробу. Зменшення кількості конденсату може свідчити про більш повне згорання, а його надлишок — про наявність залишкових речовин, здатних до вторинного займання або утворення аерозолів.

Встановлено, що незалежно від типу органічної добавки, її введення до складу суміші призводить до зменшення відносного масового вмісту високотемпературного конденсату.

Наприклад, для стехіометричних сумішей $Ti + NaNO_3$ (рис. 3.198 – 3.201) при збільшенні зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па відбувається зростання величини g_k^{Ti} : у 1,10...1,41 разу – для добавок парафіну, у 1,11...1,46 разу – для добавок стеарину, у 1,12...1,46 разу – для добавок нафталіну та у 1,10...1,48 разу – для добавок антрацену. Крім того, для усього діапазону зміни зовнішнього тиску $10^5...10^7$ Па збільшення вмісту добавки в суміші до 20 % також суттєво впливає на характер залежності $g_k^{Ti}(\varepsilon)$ (рис. 3.202 – 3.205): крива $g_k^{Ti}(\varepsilon)$ має мінімум g_{kmin}^{Ti} при $\varepsilon = \varepsilon_{min}$. При цьому для розглядуваних сумішей $\varepsilon_{min} = 0,09...0,10$, а величина g_{kmin}^{Ti} залежить від природи добавки та зовнішнього тиску (табл. 3.18). Також з рис. 3.202 – 3.205 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 3.196 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричних сумішей від зовнішнього тиску: 1 – $\text{Ti} + \text{NaNO}_3$, 2 – $\text{Ti} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Ti} + \text{KNO}_3$, 4 – $\text{Ti} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\bar{g}_k^{\text{Ti}}$ – див. рис.

3.105).

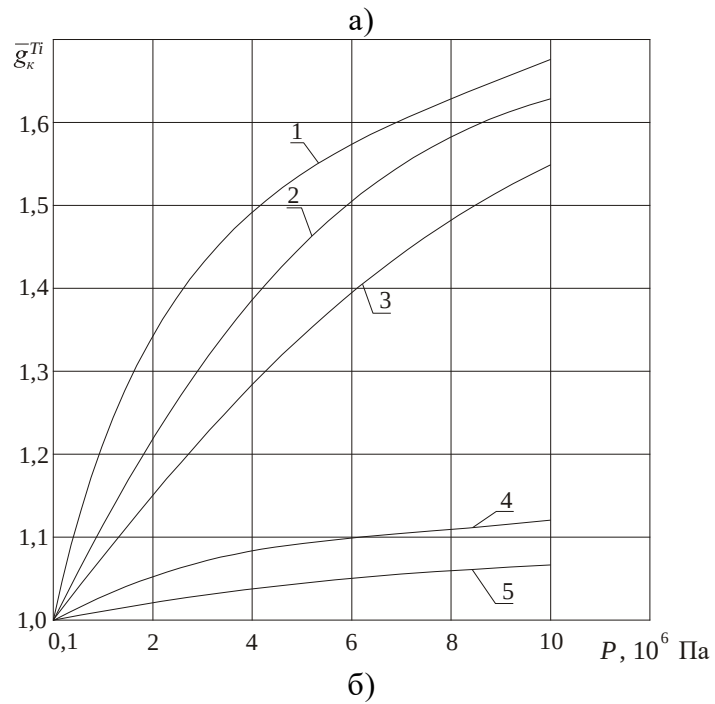
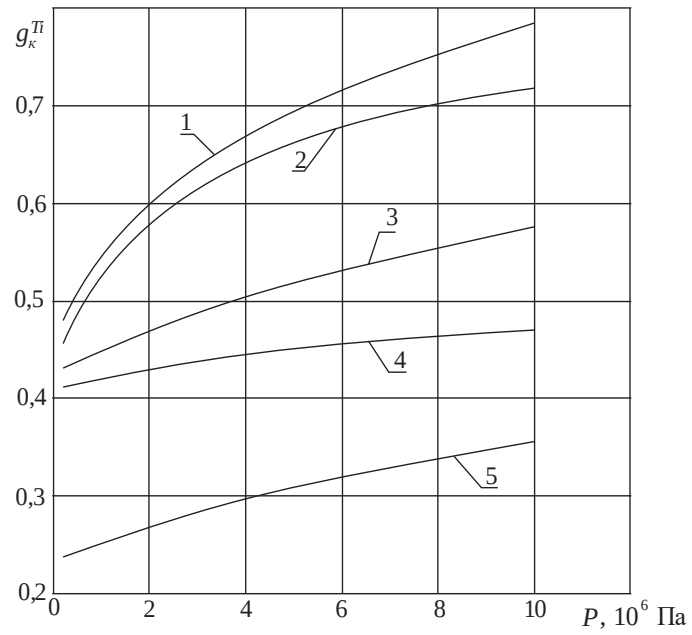
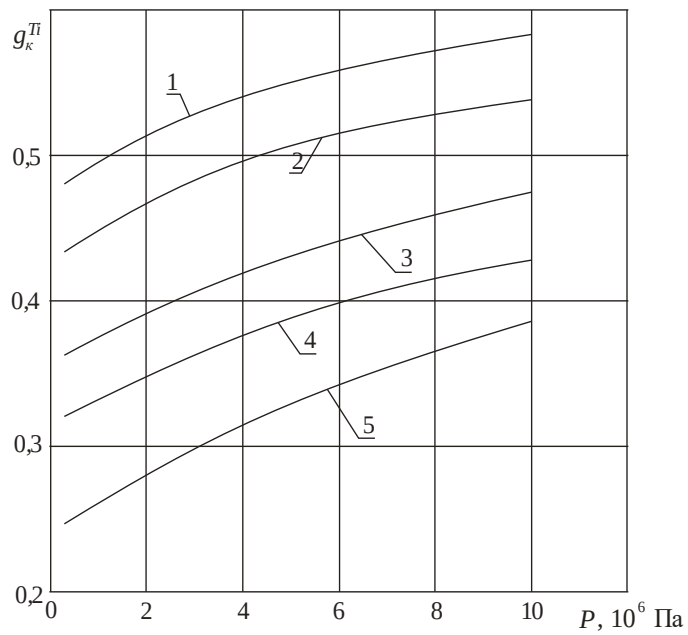
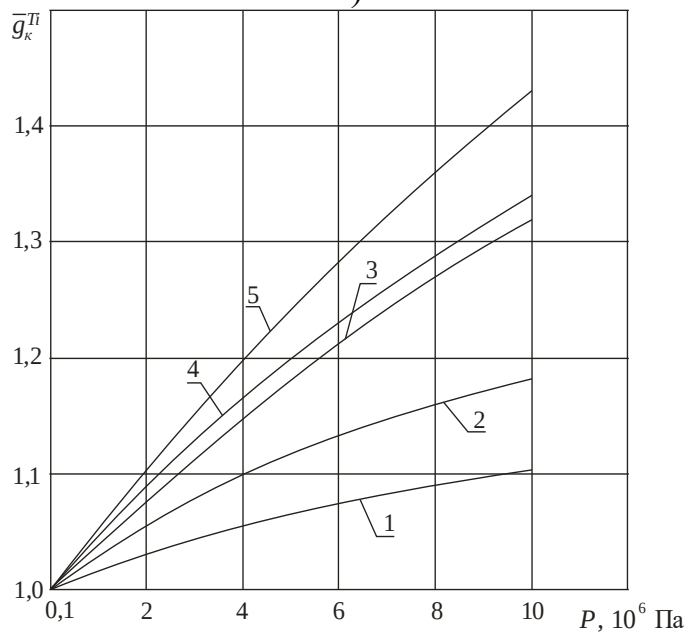


Рисунок 3.197– Вплив коефіцієнта надлишку окислювача на залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію від зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,3$; 2 – $\alpha = 0,4$; 3 – $\alpha = 1,0$; 4

– $\alpha = 1,4$; 5 – $\alpha = 0,5$.



а)



б)

Рисунок 3.198 – Вплив добавки парафіну у склад стехіометричної суміші титана з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску: 1 – $\epsilon = 0$; 2 – $\epsilon = 0,05$; 3 – ϵ

$= 0,20$; 4 – $\epsilon = 0,15$; 5 – $\epsilon = 0,10$ ($\bar{g}_k^{Ti}$ – див. рис. 3.105).

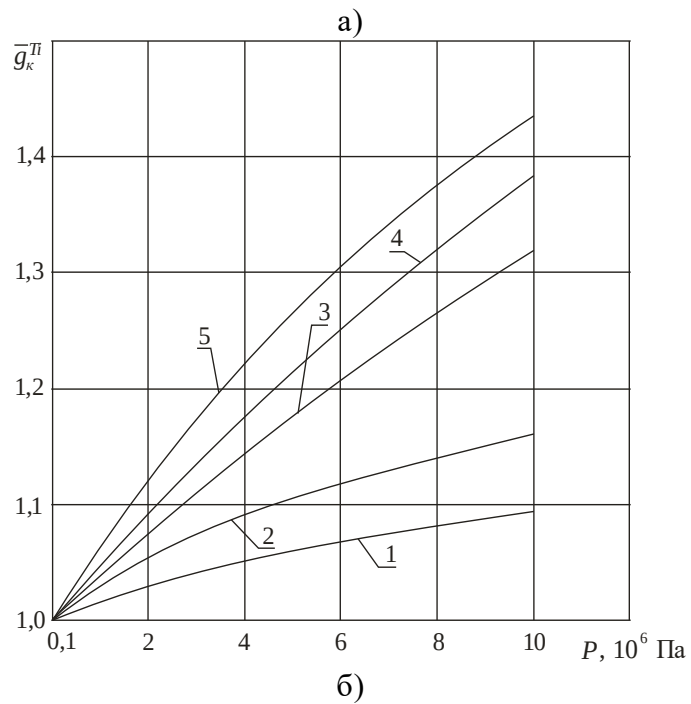
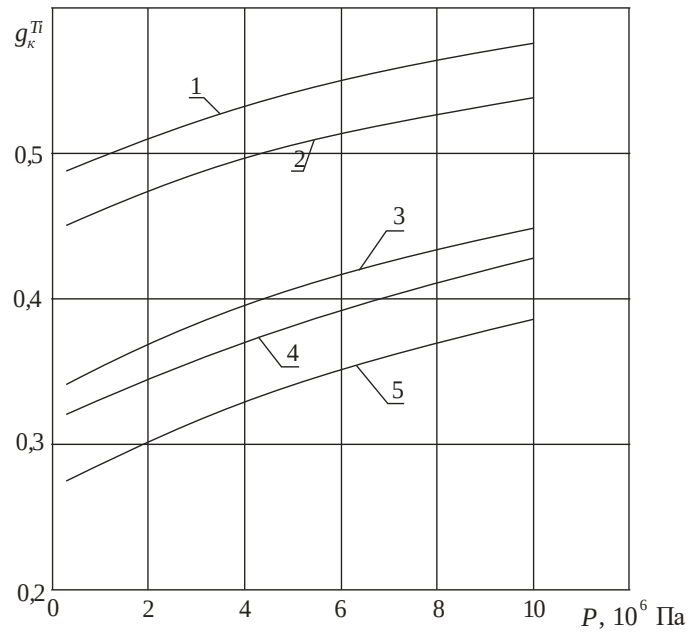


Рисунок 3.199 – Вплив добавки стеарину у склад стехіометричної суміші титана з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.198).

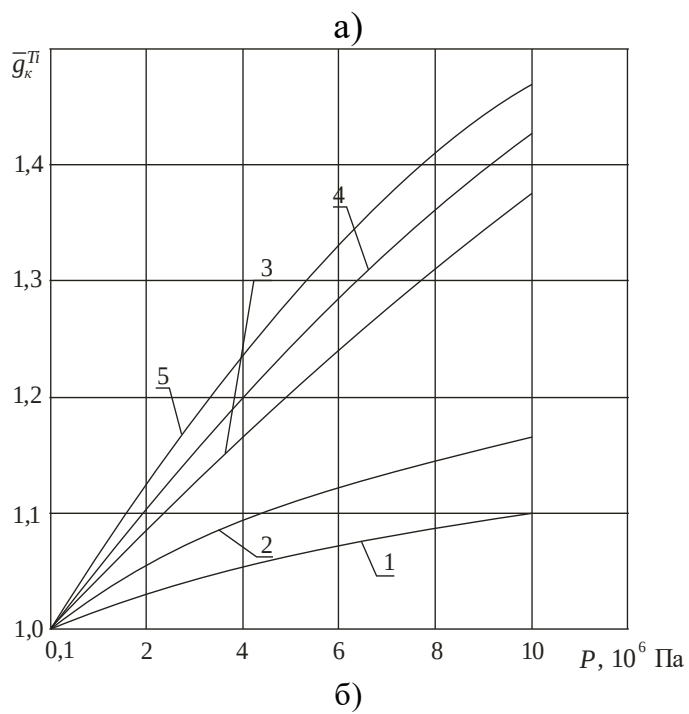
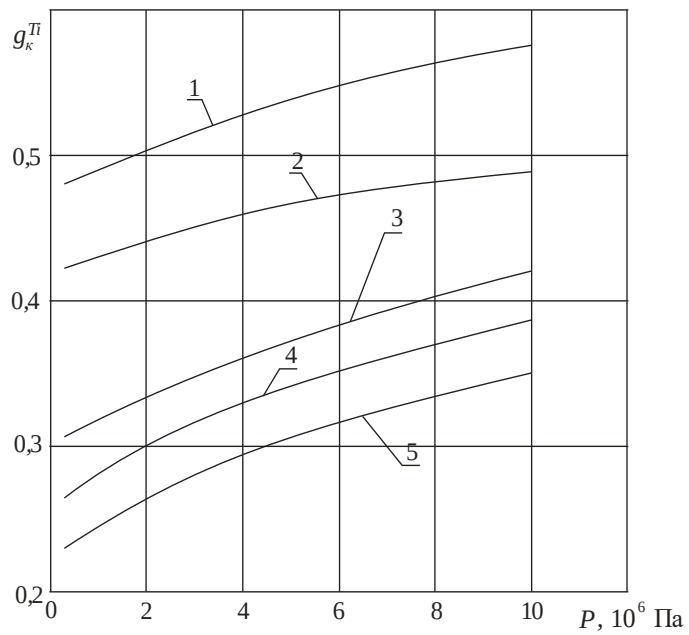
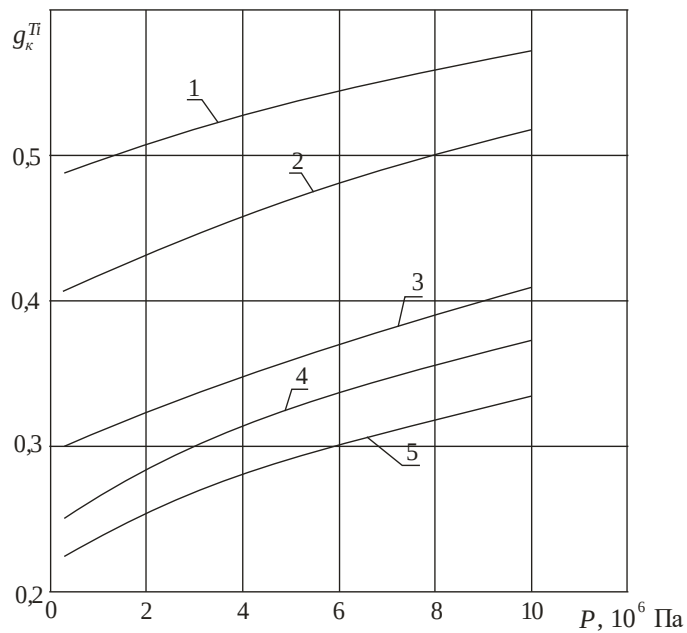
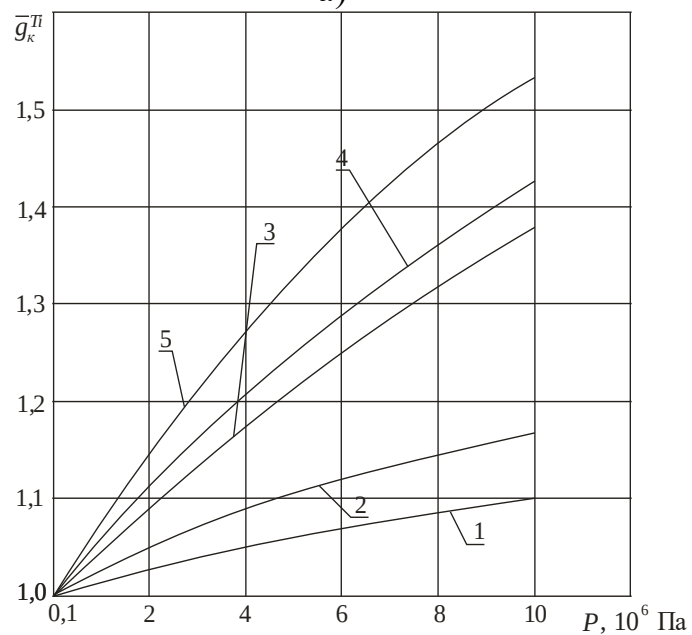


Рисунок 3.200 – Вплив добавки нафталіну у склад стехіометричної суміші титана з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.198).



а)



б)

Рисунок 3.201 – Вплив добавки антрацену у склад стехіометричної суміші титана з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту у її продуктах згорання високотемпературного конденсату від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.198).

Таблиця 3.18 – Значення g_{kmin}^{Ti} для добавок парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену у склад стехіометричної суміші $Ti + NaNO_3$ залежно від зовнішнього тиску

$P, 10^5 \text{ Па}$			
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

3.15 Залежність вмісту неокисленого металу в продуктах згорання нітратно-титанових сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску

На основі проведених розрахунків встановлено, що в продуктах згорання розглядуваних піротехнічних сумішей у діапазоні зовнішнього тиску $P = 1,05 \cdot 10^5 \dots 1,07 \cdot 10^7$ Па зберігається наявність неокисленого титану, що свідчить про неповне протікання окислювальних реакцій. Його масова частка в продуктах згорання суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окислювача (α), який у досліджуваних умовах змінюється в межах $\alpha = 0,30 \dots 0,45$.

Збільшення зовнішнього тиску має виражений вплив на кількість залишкового титану. Зокрема, для суміші Ti + NaNO₃, при зростанні коефіцієнта надлишку окислювача від $\alpha = 0,30$ до $\alpha = 0,40$, спостерігається збільшення масової частки неокисленого титану в продуктах згорання у 1,09...2,59 разу (див. рис. 3.206). Це свідчить про те, що надмірне збільшення кількості окислювача не завжди забезпечує повне окислення металу, особливо в умовах підвищеного тиску, коли змінюється механізм тепломасообміну та характер реакційної зони.

Такий ефект може бути пояснений зниженням ефективності дифузійного переносу реагентів у зоні горіння при високих тисках, що призводить до локального насичення середовища продуктами реакції та обмеження доступу окислювача до поверхні титану. Крім того, підвищення тиску змінює термодинамічні умови процесу, що може сприяти стабілізації частини титану в неокисленому стані.

Отримані результати мають важливе значення для оцінки пожежонебезпечних властивостей сумішей, оскільки наявність неокисленого металу в продуктах згорання може призводити до вторинного займання, утворення активних частинок, а також збільшення теплового навантаження на навколишні об'єкти

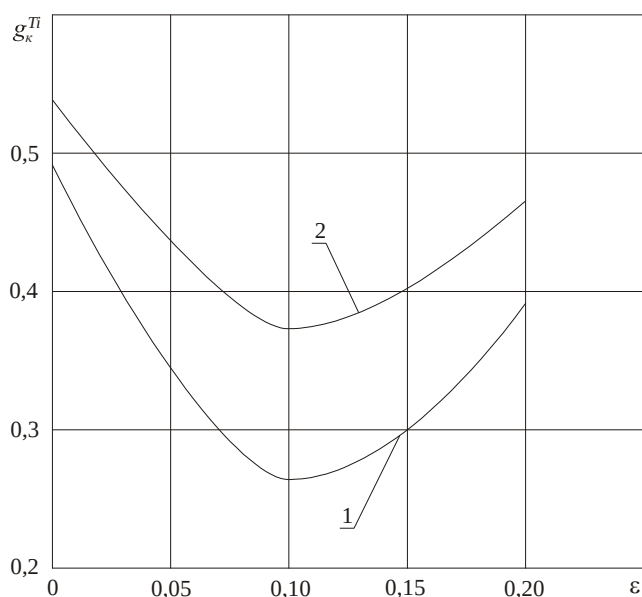
На основі проведених розрахунків встановлено, що природа застосованих окислювачів практично не впливає на характер залежностей, які описують зміну відносного масового вмісту неокисленого титану (Ti) у продуктах згорання сумішей. Це свідчить про те, що основним фактором, який визначає ступінь окислення титану, є не тип окислювача, а інші параметри — зокрема, концентрація органічної добавки та зовнішній тиск.

Вплив величини органічної добавки на вміст неокисленого титану проявляється як тенденція до зменшення його залишкової кількості в продуктах згорання при збільшенні частки добавки. Така залежність зберігається в широкому діапазоні зовнішніх тисків — від $1,05 \cdot 10^5$ до $1,07 \cdot 10^7$ Па. Це дозволяє зробити висновок про стабільність механізму впливу органічних речовин на процес окислення титану незалежно від умов навколишнього середовища.

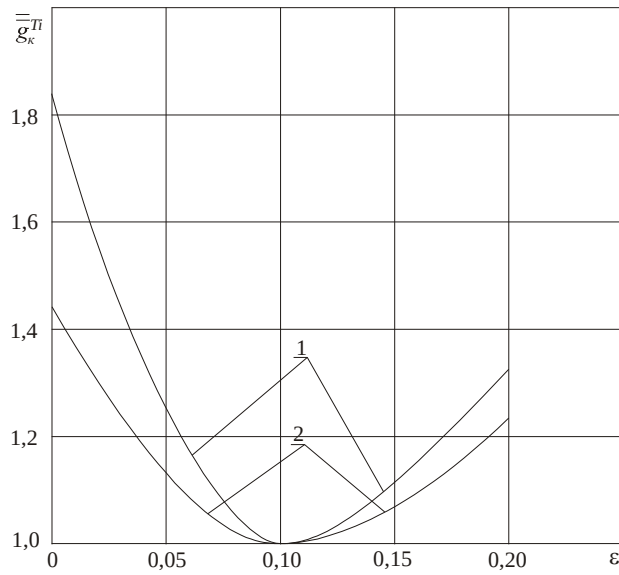
Наприклад, для суміші Ti + NaNO₃ поблизу її верхньої концентраційної межі горіння ($\varphi = 0,3$), незалежно від типу органічної речовини, спостерігається наступна закономірність: при збільшенні зовнішнього тиску з $1,05 \cdot 10^5$ Па до $1,07 \cdot 10^7$ Па відбувається незначне зростання відносного масового вмісту неокисленого титану — не більше ніж у 1,09–1,10 разу. Водночас, при збільшенні концентрації органічної добавки до 20% для всіх розглянутих тисків ($P = 1,05 \cdot 10^5 \dots 1,07 \cdot 10^7$ Па) спостерігається більш виражене зменшення цього показника — приблизно у 1,17–1,31 разу (див. рис. 3.207–3.214).

Загалом, підвищення зовнішнього тиску призводить лише до незначного посилення залежності між концентрацією органічної добавки та ступенем окислення титану. Це свідчить про те, що органічні компоненти відіграють роль каталізаторів або модифікаторів реакційного середовища, сприяючи більш повному окисленню металу, особливо в умовах високої температури та тиску.

Отримані результати мають практичне значення для оптимізації складу піротехнічних сумішей з метою зниження залишкової кількості активного металу в продуктах згорання, що, у свою чергу, сприяє зменшенню пожежонебезпечності виробів та підвищенню їх техногенної безпеки при експлуатації в умовах зовнішніх термічних впливів.



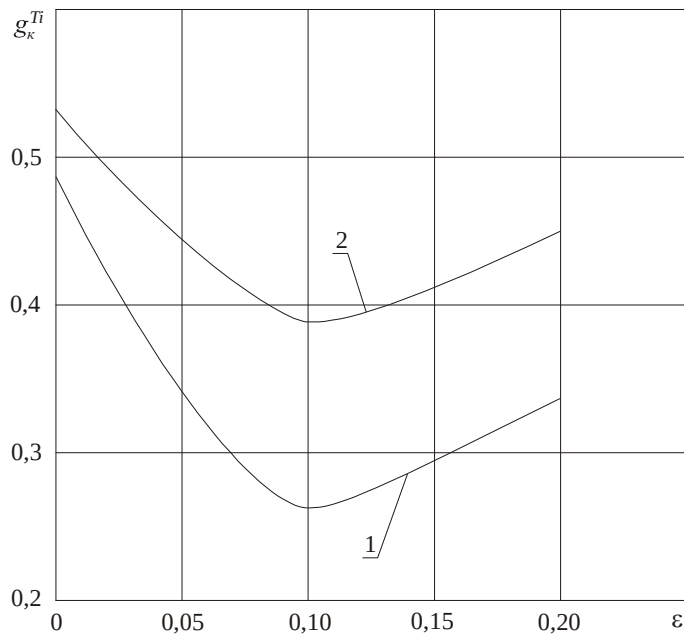
а)



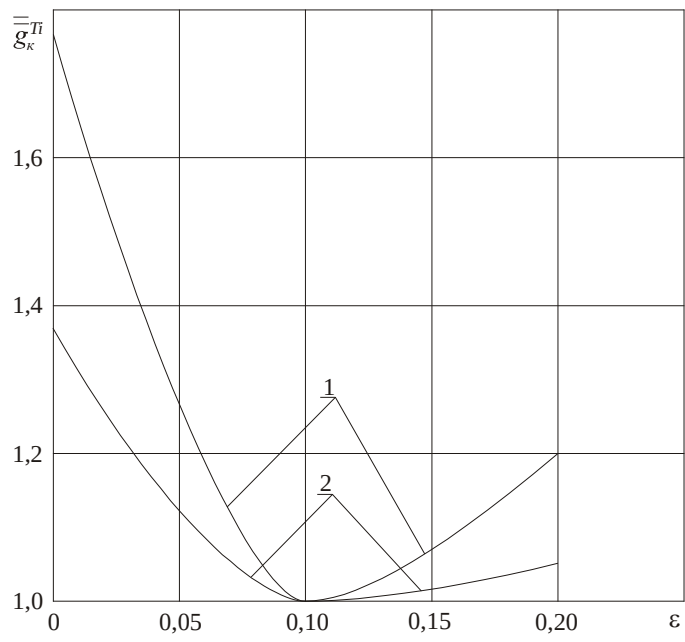
б)

Рисунок 3.202 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші титана з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків: а) – $\bar{g}_k^{Ti}$; б) – $\bar{g}_k^{Ti}$ (див.

рис. 3.111); 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па.

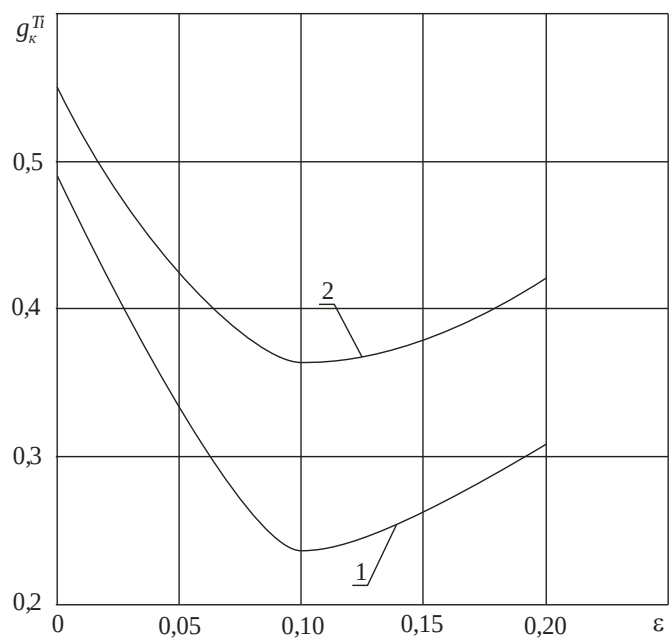


а)



б)

Рисунок 3.203 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші титана з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.202).



а)

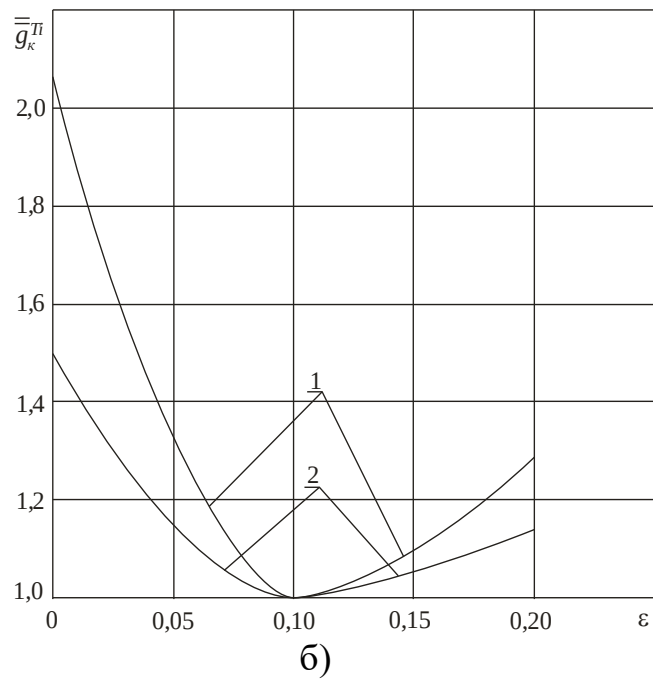
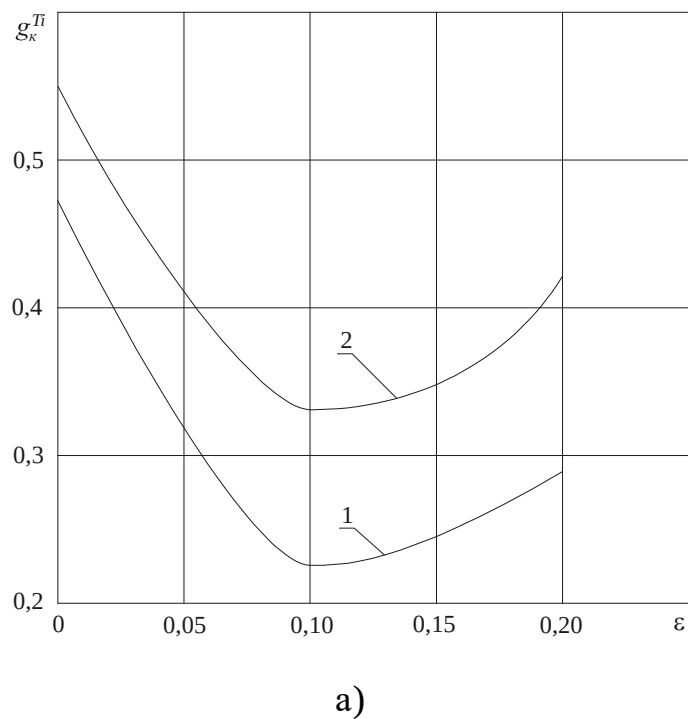
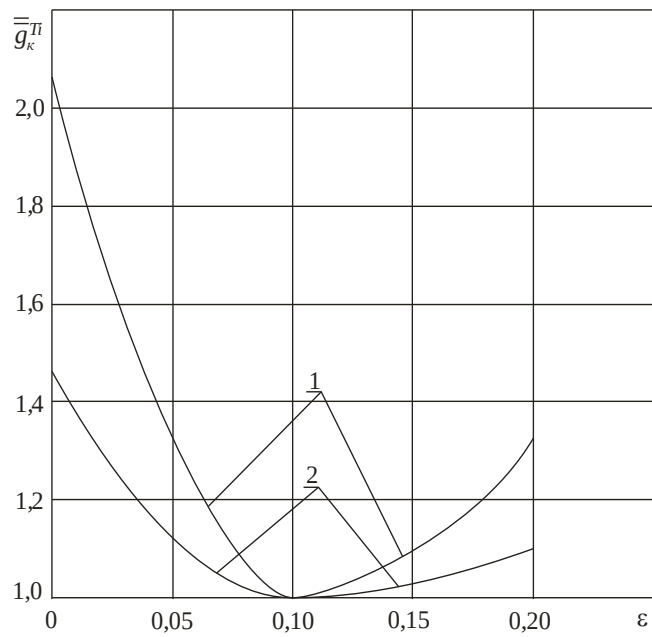


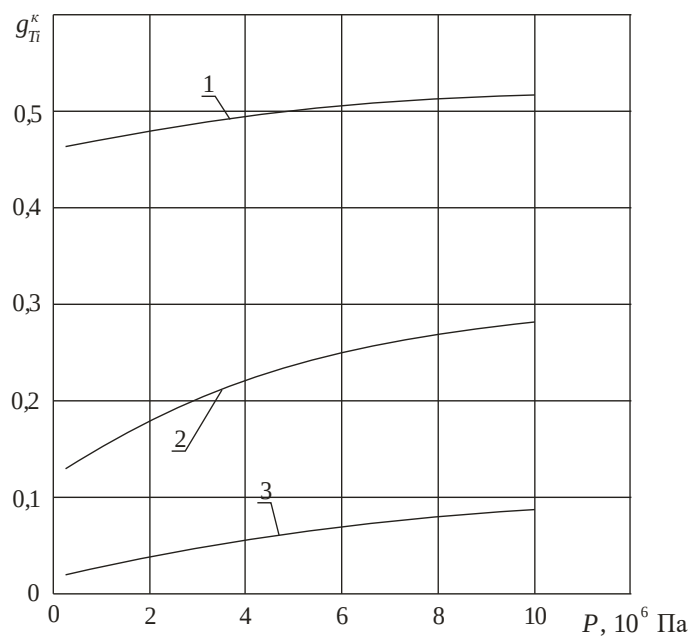
Рисунок 3.204 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші титана з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.202).





б)

Рисунок 3.205 – Залежність відносного масового вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання стехіометричної суміші титана з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічна рис. 3.202).



а)

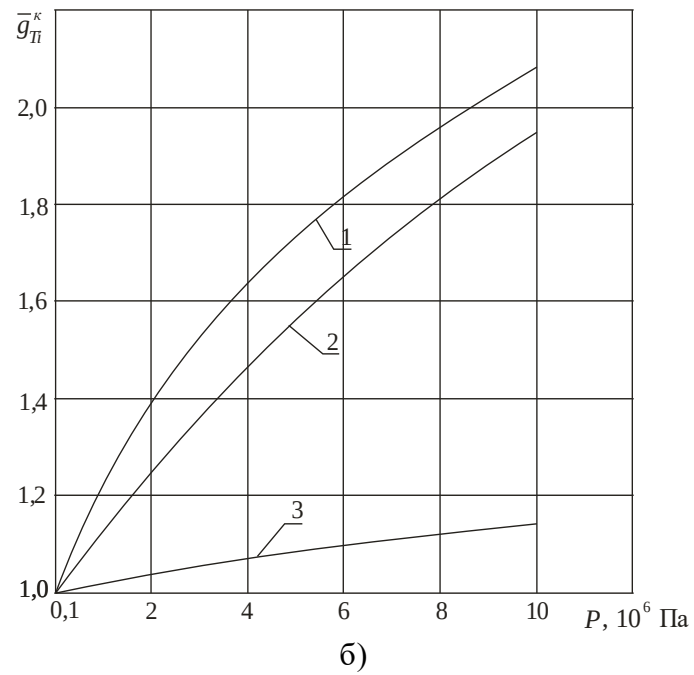
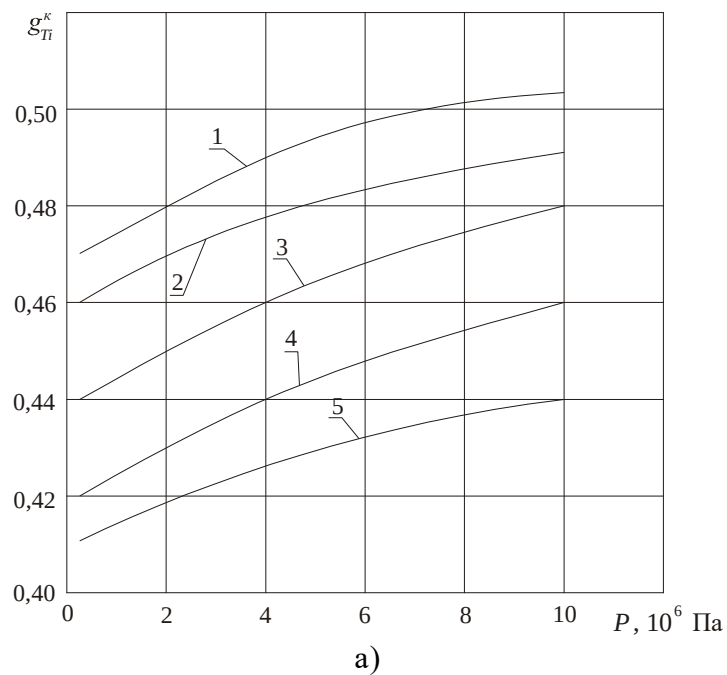
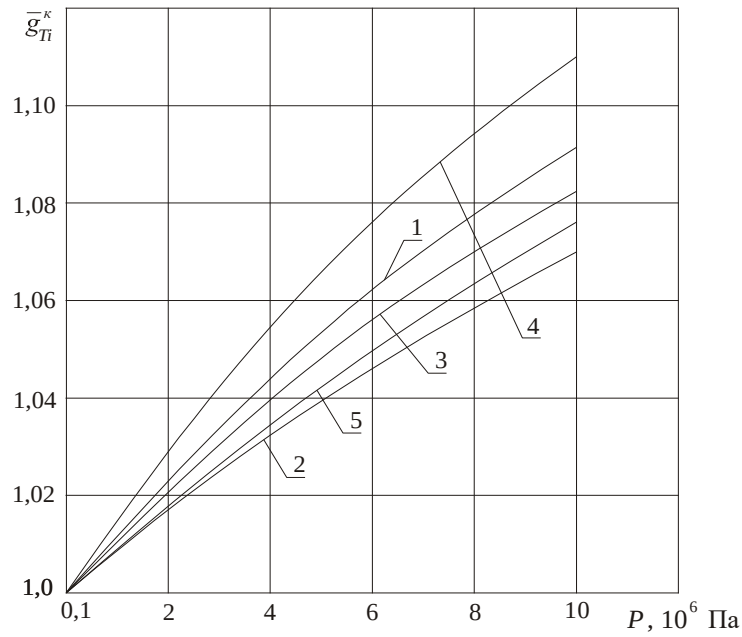


Рисунок 3.206 – Вплив співвідношення компонентів в суміші титана з нітратом натрію на залежність відносного масового вмісту неокисленого титана у її продуктах згорання від зовнішнього тиску: а) – g_{Ti}^{κ} ; б) – $\bar{g}_{Ti}^{\kappa}$ (див. рис. 3.115); 1 – $\alpha = 0,3$; 2 – $\alpha = 0,35$; 3 – $\alpha = 0,4$ (при $\alpha > 0,4 \dots 0,45$ $g_{\kappa}^{Ti} \approx 0$ з відносною похибкою 0,1...1 %).





б)

Рисунок 3.207 – Вплив добавки парафіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого титана в продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску ($\alpha_{ВПГ} = 0,3$) (решта

означень аналогічна рис. 3.107).

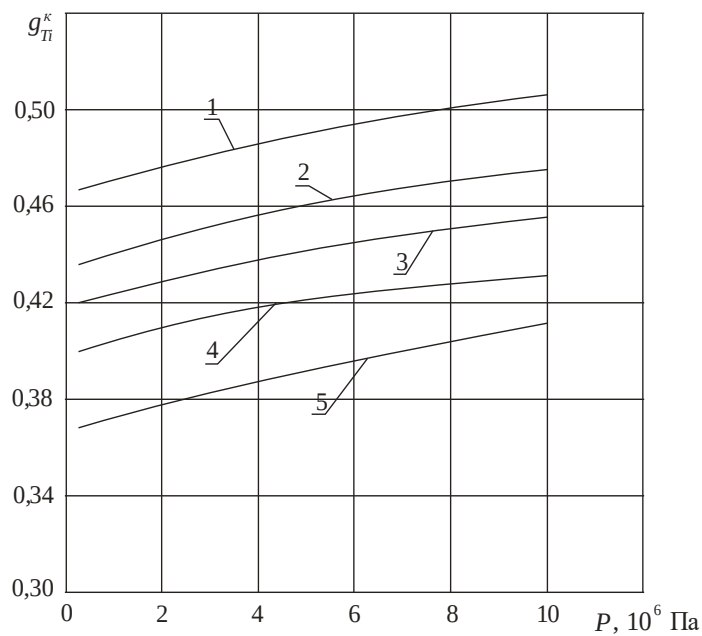


Рисунок 3.208 – Вплив добавки стеарину на залежність відносного масового вмісту неокисленого титана в продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.207).

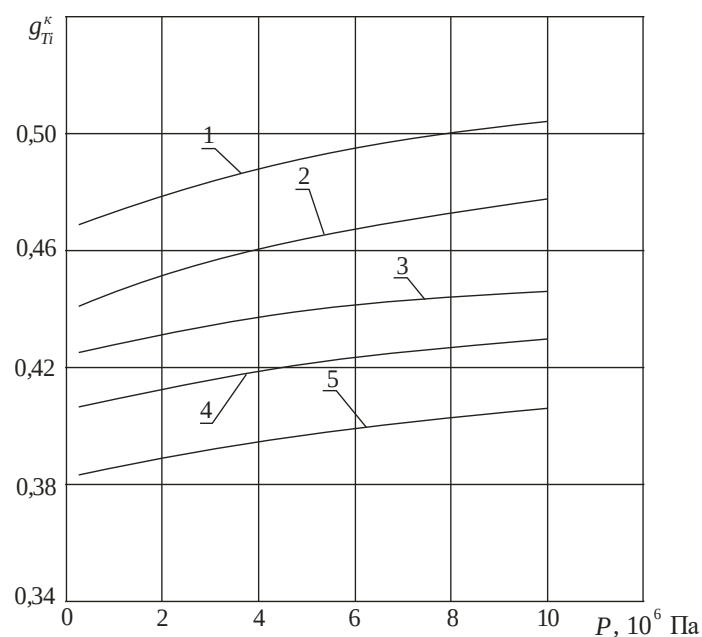


Рисунок 3.209 – Вплив добавки нафталіну на залежність відносного масового вмісту неокисленого титана в продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.207).

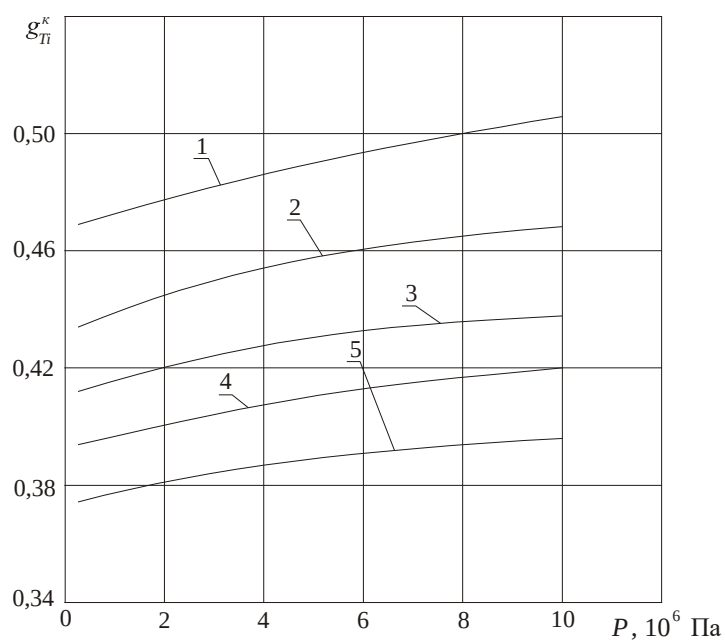


Рисунок 3.210 – Вплив добавки антрацену на залежність відносного масового вмісту неокисленого титана в продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію поблизу її верхньої концентраційної межі горіння від зовнішнього тиску (решта позначень аналогічна рис. 3.207).

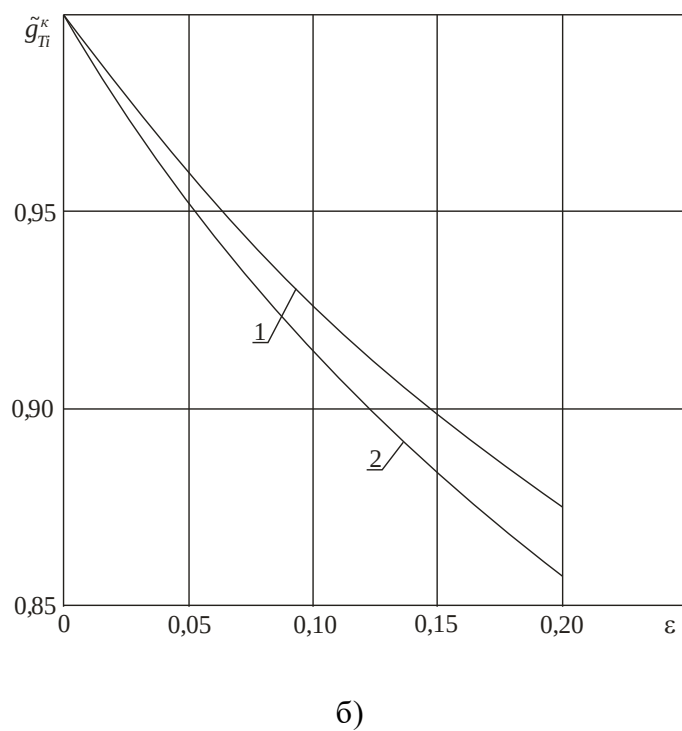
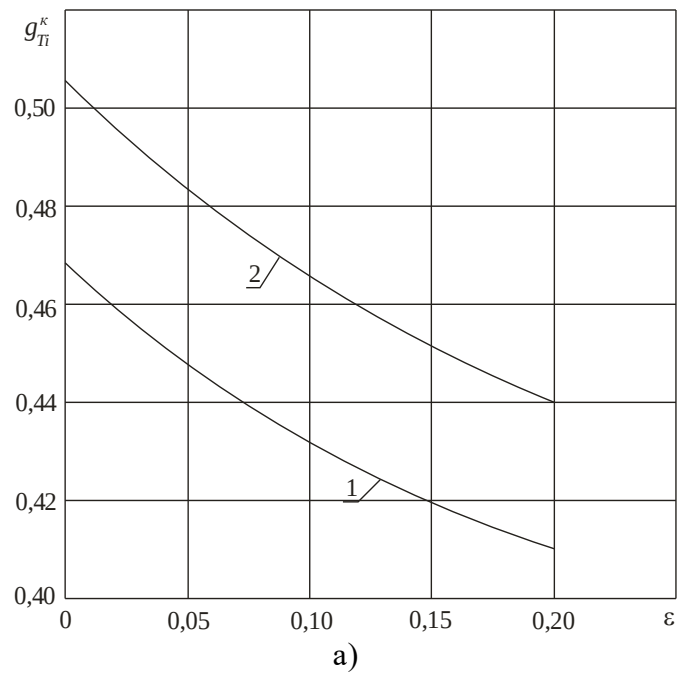


Рисунок 3.211 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого титана продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію від величини добавки парафіну для різних зовнішніх тисків ($\alpha = \alpha_{ВПГ} = 0,3$): а) – g_{Ti}^{κ} ; б) – $\tilde{g}_{Ti}^{\kappa}$ (див. рис. 3.121); 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^7$ Па.

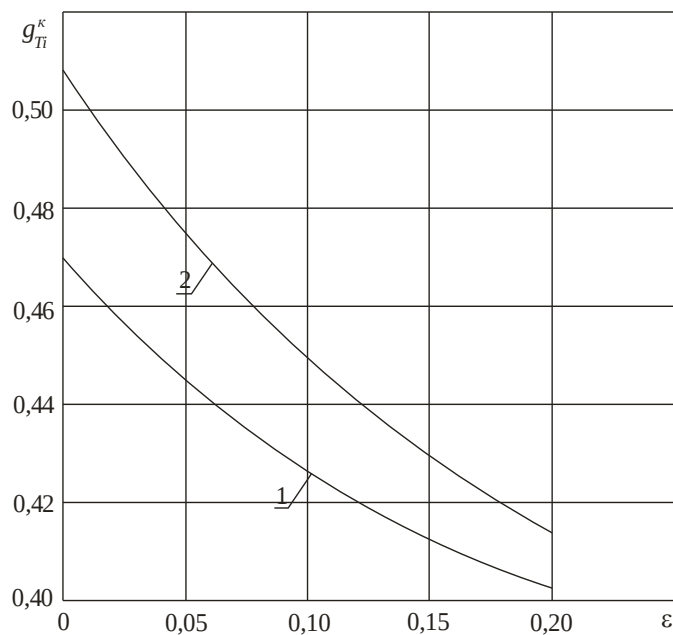


Рисунок 3.212 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого титана продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію від величини добавки стеарину для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічні рис. 3.211).

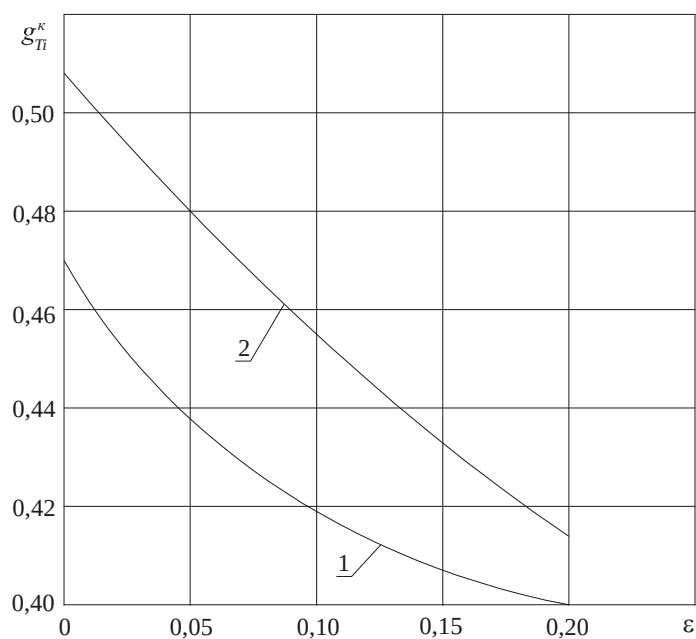


Рисунок 3.213 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого титана продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію від величини добавки нафталіну для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічні рис. 3.211).

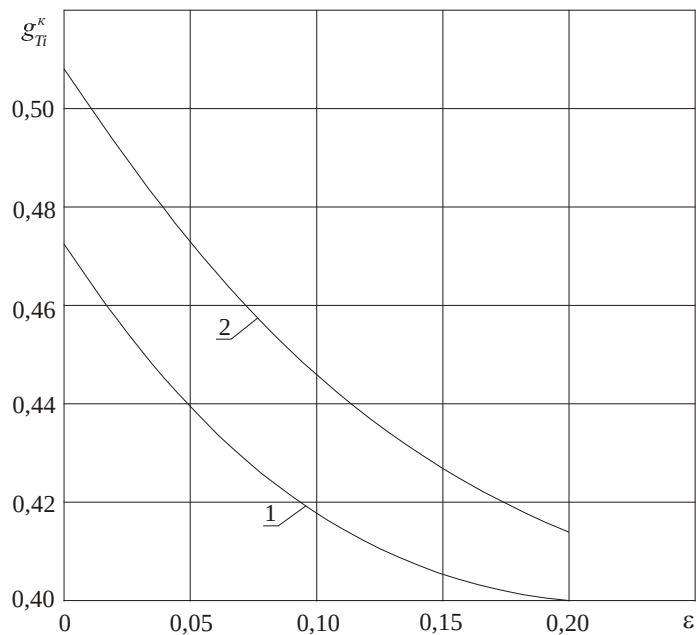


Рисунок 3.214 – Залежність відносного масового вмісту неокисленого титана продуктах згорання суміші титана з нітратом натрію від величини добавки антрацену для різних зовнішніх тисків (решта позначень аналогічні рис. 3.211).

3.16 Температура продуктів згорання сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ +парафін + NaF , $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ +парафін + NaF , та вмісту у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів та підвищених зовнішніх тисків

Термодинамічні розрахунки продуктів згорання сумішей (T_z , K), відносного вмісту у них високотемпературного конденсату (g_{κ}^{Mg} , g_{κ}^{Al}) та неокисленого металу (g_{Mg}^{κ} , g_{Al}^{κ}) проводили при наступних діапазонах зміни коефіцієнту надлишку окиснювача (α), величини добавки парафіну (ε_n) та фториду натрію NaF (ε_{ϕ}), зовнішнього тиску (P , Па) (в межах стійкого горіння):

суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ + парафін + NaF

$0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $0 \leq \varepsilon_{\phi} \leq 0,02$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$;

суміш $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + парафін + NaF

$0,1 \leq \alpha \leq 1,5$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $0 \leq \varepsilon_{\phi} \leq 0,06$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$.

Результати розрахунків температури продуктів згоряння сумішей, відносного вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу для вказаних вище співвідношень компонентів та зовнішніх тисків представлено на рис. 3.215 – 3.220.

Далі проаналізуємо ці результати окремо для кожної розглядуваної суміші.

Суміш $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$. За даними розрахунків температура продуктів згоряння сумішей суттєво залежить від співвідношення компонентів та тиску та має максимум $T_{\text{max}} = 2650 \dots 4300 \text{ K}$, що знаходиться у області $\alpha = \alpha_{T_{\text{max}}} = 1,9 \dots 2,0$ (рис. 3.215).

З розрахункових даних по впливу добавок парафіну та NaF на максимальну температуру згоряння сумішей випливає, що збільшення вмісту парафіну до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення T_{max} у $1,3 \dots 1,4$ разу, а збільшення вмісту NaF до $\varepsilon_f = 0,02$ – до зростання T_{max} у $1,2 \dots 1,3$ разу, при цьому збільшення тиску від $P = 10^5 \text{ Па}$ до $P = 10^7 \text{ Па}$ сприяє збільшенню значень T_{max} у $1,5 \dots 1,6$ разу.

Встановлено, що залежність $g_{\kappa}^{\text{Mg}}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa \text{min}}^{\text{Mg}} = 0,24 \dots 0,45$ при $\varepsilon_n = \varepsilon_{n \text{min}}^{\text{Mg}} = 0,09 \dots 0,11$, положення якого не залежить від досліджуваних діапазонів зміни α , ε_f та P (рис. 3.216). Збільшення α до $\alpha = 4,0$, ε_f – до $\varepsilon_f = 0,02$ та P – до $P = 10^7 \text{ Па}$ призводить тільки до зростання $g_{\kappa \text{min}}^{\text{Mg}}$ у $1,4 \dots 1,5$ разу.

Також встановлено, що залежність $g_{\text{Mg}}^{\kappa}(\alpha)$ має мінімум $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa} = 0,27 \dots 0,39$ при $\alpha = \alpha_{\text{Mgmin}}^{\kappa} = 0,29 \dots 0,31$, положення якого не залежить від досліджуваних діапазонів зміни ε_n , ε_f та P (рис. 3.217). При цьому збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa}$ у $1,5 \dots 4,2$ разу, а збільшення ε_f до $\varepsilon_f = 0,02$ – до зменшення $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa}$ у $1,3 \dots 1,4$ разу. Зростання P до $P = 10^7 \text{ Па}$ призводить вже до збільшення $g_{\text{Mgmin}}^{\kappa}$ у $1,5 \dots 1,6$ разу.

Суміш $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$. В результаті проведених розрахунків (рис. 3.218) встановлено, що температура продуктів згоряння сумішей також суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача α , величин добавок ε_n та ε_ϕ , зовнішнього тиску P . Так залежність $T_c(\alpha)$ має максимум $T_{cmax} = 2570...3620$ К при $\alpha = \alpha_{T_{cmax}} = 1,0...1,2$, положення якого не залежить від діапазонів зміни ε_n , ε_ϕ та P .

Встановлено, що збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ призводить до зменшення T_{cmax} у $1,2...1,3$ разу, а збільшення ε_ϕ до $\varepsilon_\phi = 0,06$ – до зменшення T_{cmax} у $1,3...1,4$ разу. При цьому збільшення P до $P = 10^7$ Па призводить до зростання T_{cmax} у $1,4...1,5$ разу.

Отримано, що залежність $g_{\kappa}^{Al}(\varepsilon_n)$ має мінімум $g_{\kappa min}^{Al} = 0,21...0,28$ при $\varepsilon_{nmin}^{Al} = 0,1...0,12$, положення якого також не залежить від діапазонів зміни α , ε_ϕ та P (рис. 3.19). Збільшення α до $\alpha = 1,5$, ε_n – до $\varepsilon_n = 0,2$, ε_ϕ – до $\varepsilon_\phi = 0,06$ та P – до $P = 10^7$ Па призводить до зростання $g_{\kappa min}^{Al}$ у $1,3...1,4$ разу.

Встановлено, що залежність $g_{Al}^{\kappa}(\alpha)$ також має мінімум $g_{Almin}^{\kappa} = 0,07...0,19$ при $\alpha = \alpha_{Almin}^{\kappa} = 0,25...0,27$, положення якого не залежить від діапазонів зміни ε_n , ε_ϕ та P (рис. 3.20). Збільшення ε_n до $\varepsilon_n = 0,2$ також призводить до зменшення g_{Almin}^{κ} у $1,4...3,7$ разу, а збільшення ε_ϕ до $\varepsilon_\phi = 0,06$, навпаки, призводить до зростання g_{Almin}^{κ} у $1,2...1,3$ разу. Зростання P до $P = 10^7$ Па сприяє збільшенню g_{Mgmin}^{κ} у $1,2...1,3$ разу.

Статистичні моделі для розрахунку залежностей $T_c^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{Mg}^{\kappa}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $T_c^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$, $g_{\kappa}^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P)$. Для практичного використання отриманих вище результатів термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння розглядуваних сумішей необхідно створити базу даних, зручну для оцінок пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів на їх основі в умовах зовнішніх термічних дій, основними з яких є температура

продуктів згоряння сумішей, вміст у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу.

Для отримання такої бази необхідно систематизувати вказані розрахункові дані у вигляді нескладаних статистичних моделей, зручних для практичних оцінок.

Для розв'язання цієї задачі були використані відомі методи математичної статистики (регресійний та кореляційний аналізи) та стандартне програмне забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам, які дозволяють в режимах діалогу та реального часу на ПК за отриманими моделями розраховувати діапазони зміни вказаних пожежонебезпечних властивостей виробів в залежності від технологічних параметрів зарядів сумішей та зовнішніх умов.

Таблиця 3.19 – Статистичні моделі для термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння сумішей Mg + NaNO₃ + парафін + NaF

Температура продуктів згоряння сумішей T_z , К	Відносний масовий вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей g_k^{Mg}	Відносний масовий вміст неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей g_{Mg}^x
При $\varepsilon_\phi = 0$		
$T_z^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (1750 + 1,5 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (3500 + 3,12 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 3,96 \cdot P + 1330 + 1,4 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,65}$ Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_k^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (20,6 - 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 8 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2,4 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{1,7 \cdot 10^{-2}} - 6,69) \cdot \varepsilon_n + (0,43 + 6,4 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,04}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,13)^{-1}$ $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Mg}^x(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (3,38 - 6,67 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,87 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,14 + \alpha + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,9} - 4,67 + (0,23 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 24)^{-1} - \frac{\alpha \cdot P \cdot \varepsilon_n}{2} + (P \cdot 0,11 \cdot 10^{-2})^{0,7} - 0,87 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$ Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$
При $\varepsilon_\phi = 0,02$		
$T_z^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (2100 + 1,5 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (4200 + 3,74 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 0,76 \cdot P + 1590 + 1,4 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,75}$ Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_k^{Mg}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (24,2 - 3 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 6,67 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{7 \cdot 10^{-2}} - 5,57) \cdot \varepsilon_n + (0,51 + 7,7 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4,8 \cdot 10^{-3} + 9,6 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,05}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,11)^{-1}$ Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Mg}^x(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (4,05 - 5,57 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,39 + 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,17 + \alpha + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,9} - 3,89 + (0,28 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 29)^{-1} - \frac{\alpha \cdot P \cdot \varepsilon_n}{2} + (P \cdot 7,5 \cdot 10^{-2})^{0,8} - 0,73 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$ Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$

	$10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$

Таблиця 3.20 – Статистичні моделі для термодинамічних розрахунків основних характеристик процесу горіння сумішей Al + NaNO₃ + парафін + NaF

Температура продуктів згоряння сумішей T_c , К	Відносний масовий вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей g_k^{Al}	Відносний масовий вміст неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей g_{Al}^x
При $\varepsilon_\phi = 0$		
$T_c^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (2188 + 1,56 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (4375 + 3,75 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 4,94 \cdot P + 1662 + 1,5 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,75}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_k^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (25,75 - 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 0,1)^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (3 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{2 \cdot 10^{-2}} - 5,28) \cdot \varepsilon_n + (0,54 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (5 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot \alpha^{1,3}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 0,1)^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Al}^x(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (4,5 - 5 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,15 + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,18 + \alpha + 2 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{0,1} \cdot (\alpha^{-1,4} - 3,5 + (0,3 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 18)^{-1} - 0,67 \cdot \alpha \cdot P^{\varepsilon_n} + (P \cdot 8,3 \cdot 10^{-4})^{0,7} - 0,65 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$
При $\varepsilon_\phi = 0,06$		
$T_c^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (\varepsilon_n - 1) \cdot (1823 + 1,31 \cdot P) \cdot \alpha^2 + (3645 + 3,14 \cdot P) \cdot (1 - \varepsilon_n) \cdot \alpha + 4,12 \cdot P + 1387 + 1,25 \cdot (\alpha + \varepsilon_n)^{-1} \cdot P^{0,63}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_k^{Al}(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (21,45 - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot (\alpha + 8 \cdot 10^{-2})^{-1}) \cdot \varepsilon_n^2 + (2,5 \cdot 10^{-3} \cdot P \cdot \alpha^{1,7 \cdot 10^{-2}} - 6,33) \cdot \varepsilon_n + (0,45 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot \alpha \cdot P) + P \cdot (4,2 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha^{1,1}) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 7 \cdot 10^{-2})^{-1}$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 4,0$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$	$g_{Al}^x(\alpha, \varepsilon_n, \varepsilon_\phi, P) = (3,75 - 6 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n^2 - (2,58 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot \varepsilon_n + 0,15 + \alpha + 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot P + P^{8 \cdot 10^{-2}} \cdot (\alpha^{-1,7} - 4,2 + (0,25 + \varepsilon_n)) \cdot (\alpha + \varepsilon_n + 21,7)^{-1} - 0,67 \cdot \alpha \cdot P^{\varepsilon_n} + (P \cdot 6,9 \cdot 10^{-4})^{0,75} - 0,78 \cdot \alpha \cdot (\alpha - \varepsilon_n)$. Діапазони зміни α, ε_n, P : $0,1 \leq \alpha \leq 0,6$; $0 \leq \varepsilon_p \leq 0,2$; $10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па}$

Розроблені нові статистичні моделі, які представлено у табл. 3.19, 3.20, дозволяють з відносною похибкою 5...7 % отримувати тривимірні зображення залежностей температури продуктів згоряння сумішей, відносного вмісту у них високотемпературного конденсату та неокисленого металу від коефіцієнта надлишку окиснювача, величини та природи добавки, тиску навколишнього середовища.

На сучасному етапі розвитку технологій виготовлення піротехнічних виробів особливого значення набуває інтеграція методів математичного моделювання у процес регулювання їх фізико-хімічних

властивостей. Застосування статистичних моделей дозволяє на стадії формування сумішей — тобто ще до завершення технологічного циклу — здійснювати цілеспрямовану оптимізацію пожежонебезпечних характеристик матеріалів. Це досягається шляхом варіювання співвідношення компонентів, їх природи, дисперсності, термохімічної активності та інших параметрів, що впливають на інтенсивність горіння, температуру займання, швидкість реакції та чутливість до зовнішніх впливів.

Використання комп'ютерних засобів дозволяє оперативно моделювати поведінку сумішей у різних сценаріях — зокрема, при впливі зовнішніх термічних факторів, таких як нагрівання, теплове випромінювання, контакт із відкритим полум'ям або високотемпературними поверхнями. Це особливо актуально для виробів, що експлуатуються поблизу об'єктів критичної інфраструктури, де передчасне спрацювання піротехнічного засобу може призвести до локальної пожежі, вибуху або вторинного ураження персоналу та обладнання.

Таким чином, впровадження статистичних моделей у виробничий процес дозволяє не лише підвищити якість і стабільність продукції, а й інтегрувати превентивні заходи техногенної безпеки безпосередньо в структуру виробу. Це відповідає сучасним вимогам до безпечного виробництва, де ризики повинні бути враховані на етапі проєктування, а не лише на стадії експлуатації. Зниження пожежонебезпечності матеріалів у піротехнічних виробах — це не просто технологічне вдосконалення, а стратегічний підхід до зменшення потенційної шкоди для навколишнього середовища, об'єктів, персоналу та систем цивільного захисту.

У контексті техногенної безпеки та управління ризиками такий підхід дозволяє:

- зменшити ймовірність виникнення надзвичайної ситуації;
- локалізувати потенційні джерела загрози ще до їх реалізації;
- забезпечити відповідність нормативним вимогам щодо пожежної безпеки;
- знизити витрати на аварійне реагування та компенсацію збитків.

Отже, математичне моделювання пожежонебезпечних властивостей піротехнічних сумішей є не лише інструментом оптимізації виробництва, а й важливою складовою системи управління техногенними ризиками на підприємствах, що працюють з вибухонебезпечними матеріалами.

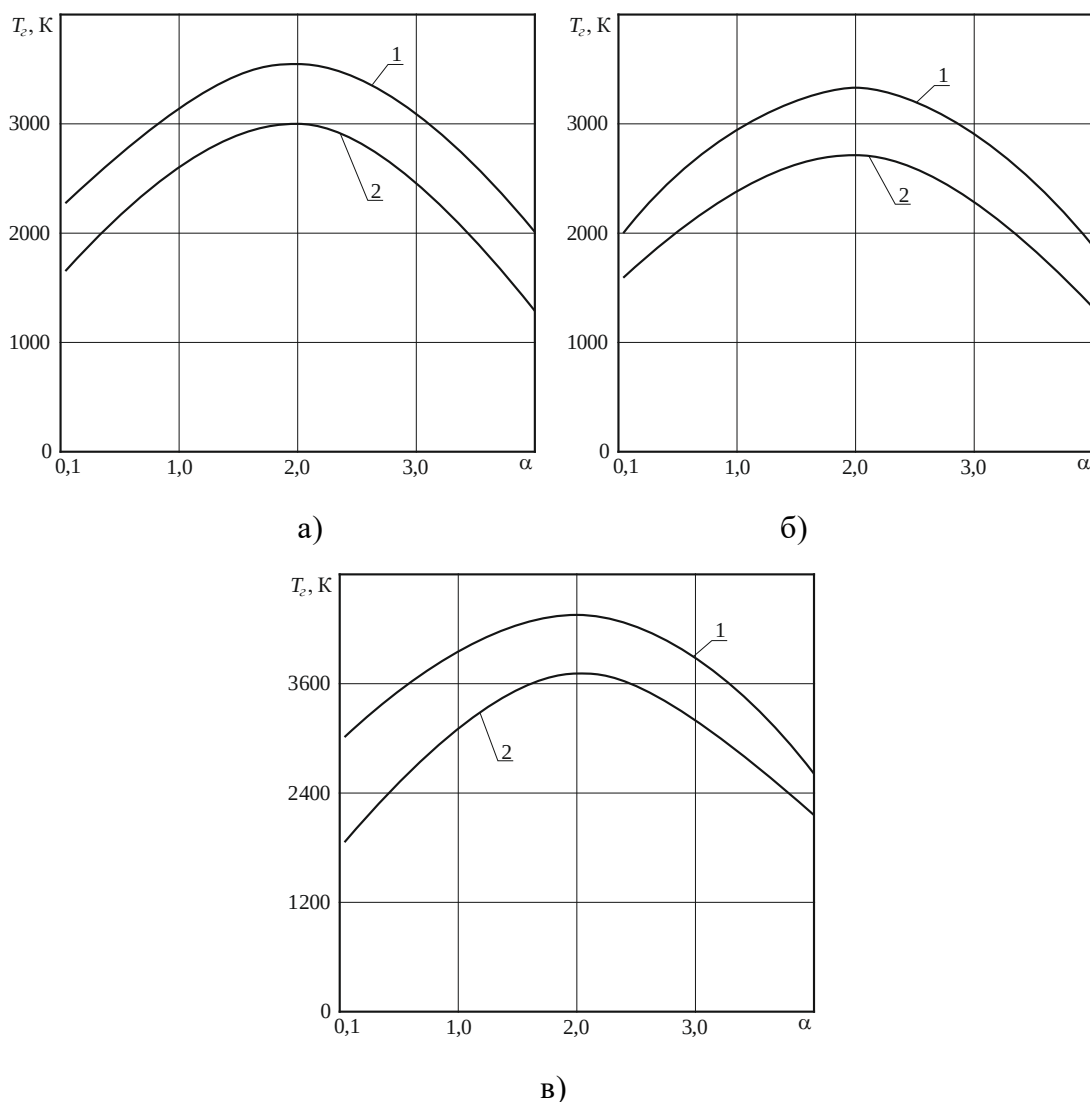
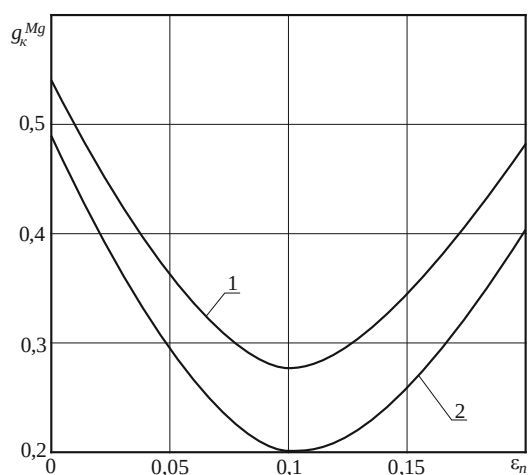
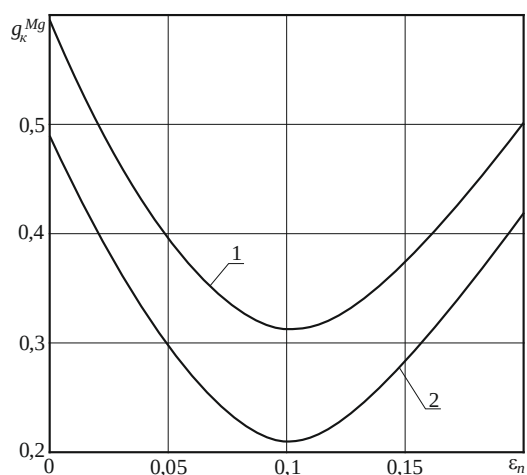


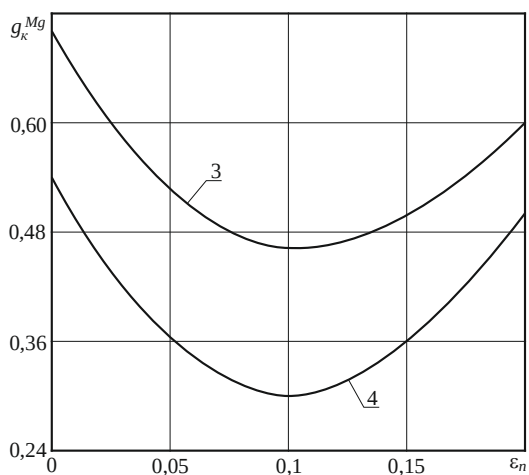
Рисунок 3.215 – Вплив зовнішнього тиску на залежність температури продуктів згоряння сумішей $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнта надвишку окиснювача для різних значень величини добавки парафіну та NaF: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; а) – $\epsilon_n = 0$ та $\epsilon_\phi = 0$; б) – $\epsilon_n = 0,2$ та $\epsilon_\phi = 0$; в) – $\epsilon_n = 0$ та $\epsilon_\phi = 0,02$.



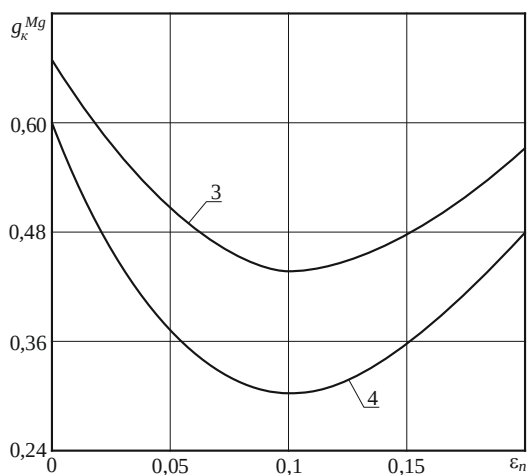
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.216 – Залежності відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей $Mg + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$ від величини добавки парафіну для різних значень коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 4,0$; 2 – $\alpha = 0,1$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\alpha = 4,0$, $\varepsilon_\phi = 0,07$; г) – $\alpha = 0,1$, $\varepsilon_\phi = 0,02$.

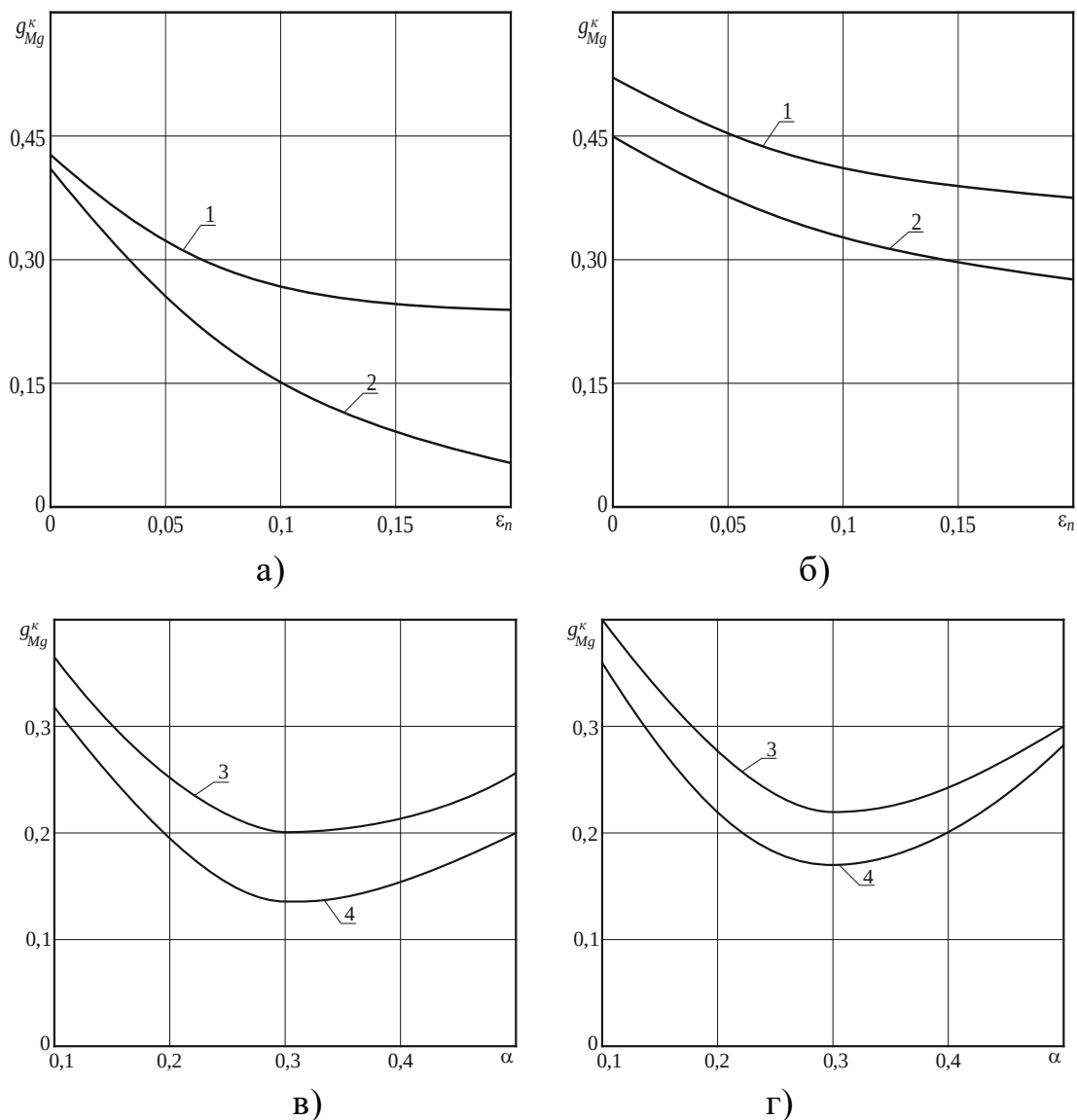
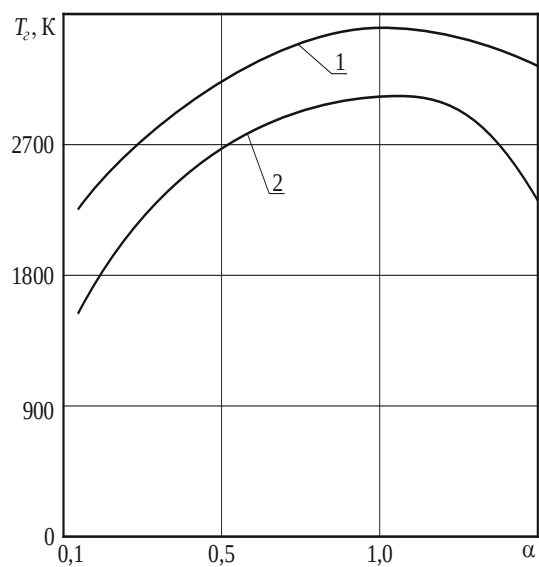
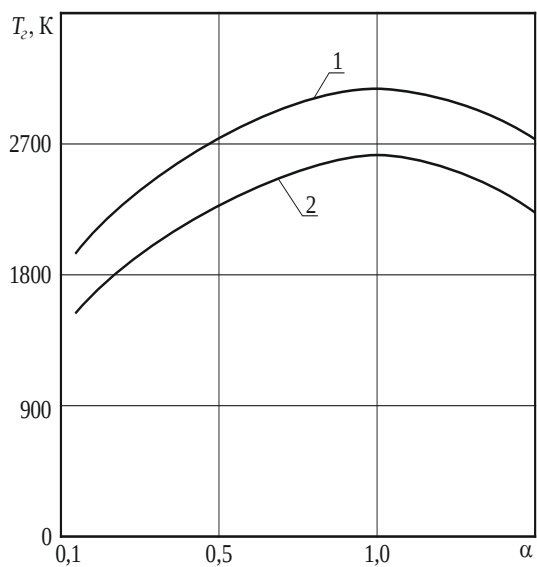


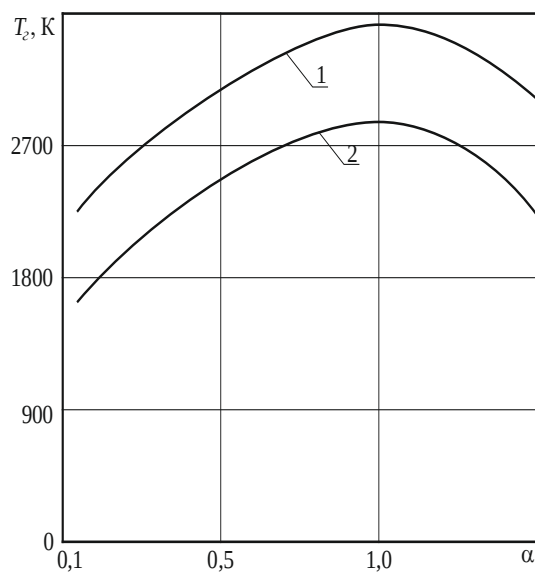
Рисунок 3.217 – Залежності відносного масового вмісту неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей $Mg + NaNO_3 + \text{парафін} + NaF$ від величини добавки парафіну (а, б) та коефіцієнта надлишку окиснювача (в, г) для різних значень величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,1$; 2 – $\alpha = 0,6$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\varepsilon_n = 0$, $\varepsilon_\phi = 0,02$; г) – $\varepsilon_n = 0,2$, $\varepsilon_\phi = 0,02$.



а)

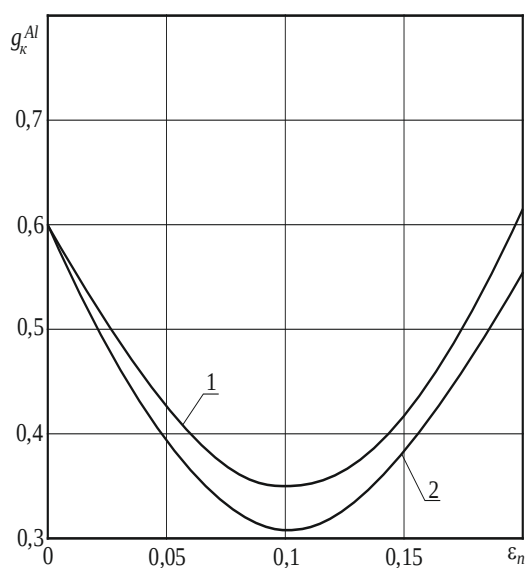


б)

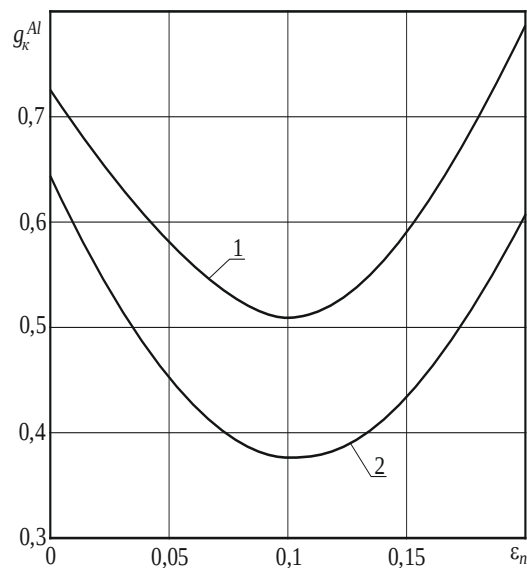


в)

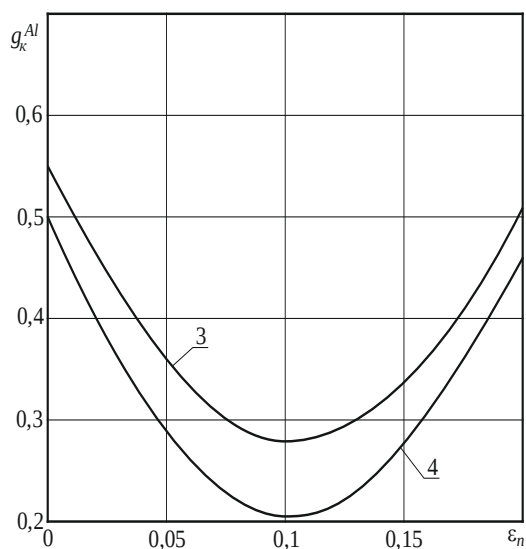
Рисунок 3.218 – Вплив зовнішнього тиску на залежність температури продуктів згоряння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від коефіцієнта надвишку окиснювача для різних значень величини добавки парафіну та NaF : 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0$; б) – $\varepsilon_n = 0,2$ та $\varepsilon_\phi = 0$; в) – $\varepsilon_n = 0$ та $\varepsilon_\phi = 0,06$.



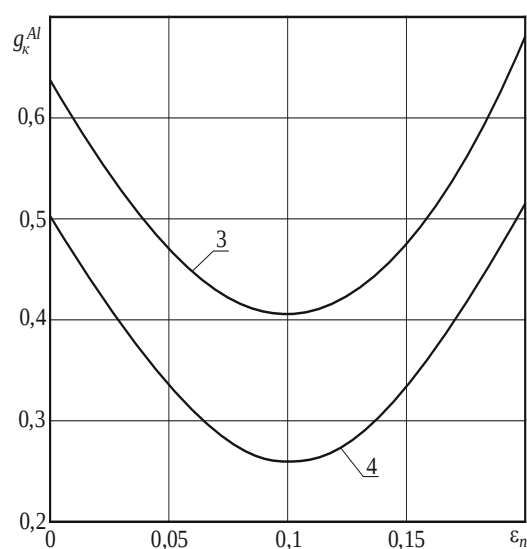
а)



б)

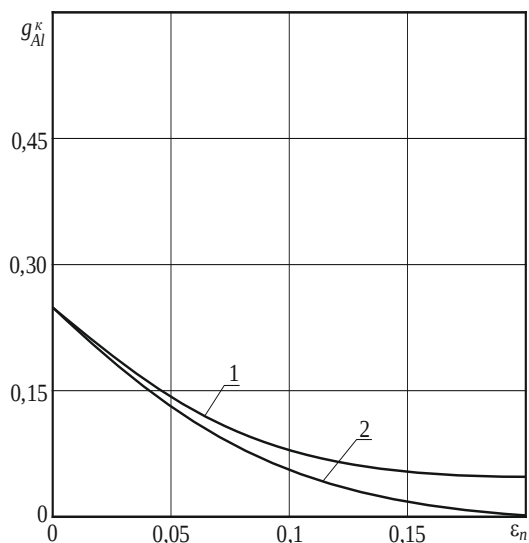


в)

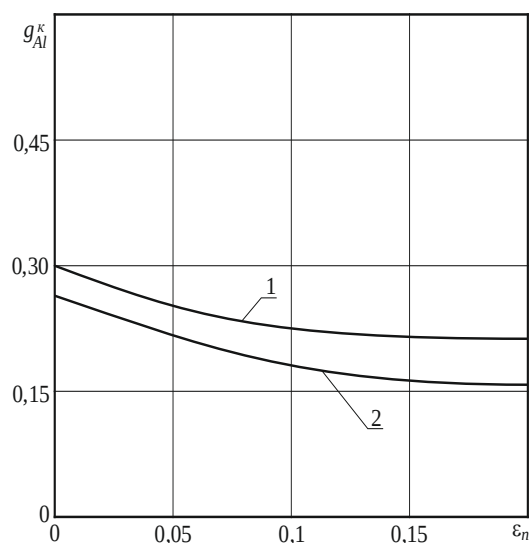


г)

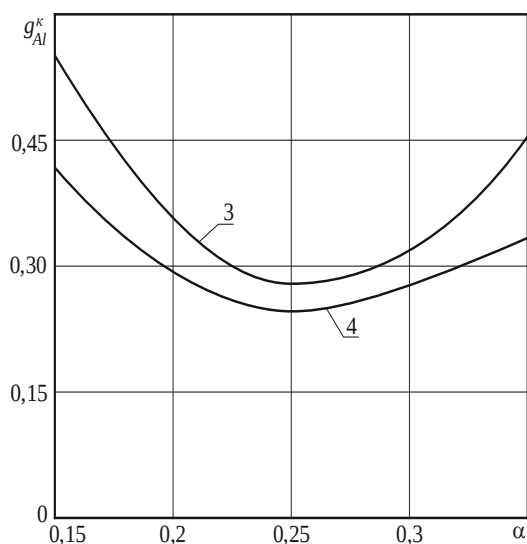
Рисунок 3.219 – Залежності відносного масового вмісту високотемпературного конденсату у продуктах згоряння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3$ + парафін + NaF від величини добавки парафіну для різних значень коефіцієнта надлишку окиснювача, величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 10^5$ Па; 3 – $\alpha = 1,5$; 4 – $\alpha = 0,2$; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $\alpha = 0,2$; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $\alpha = 1,5$; в) – $\varepsilon_\phi = 0,06$, $P = 10^5$ Па; г) – $\varepsilon_\phi = 0,06$, $P = 10^7$ Па.



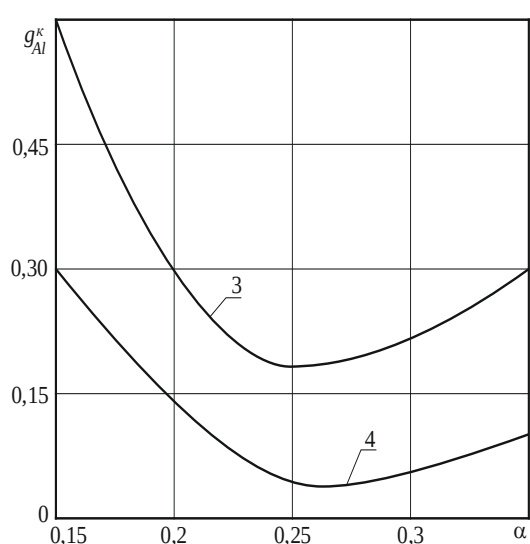
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.220 – Залежності відносного масового вмісту неокисленого металу у продуктах згоряння сумішей $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{парафін} + \text{NaF}$ від величини добавки парафіну (а, б) та коефіцієнта надлишку окиснювача (в, г) для різних значень величини добавки NaF та зовнішнього тиску: 1 – $\alpha = 0,2$; 2 – $\alpha = 0,3$; 3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; а) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^5$ Па; б) – $\varepsilon_\phi = 0$, $P = 10^7$ Па; в) – $\varepsilon_n = 0$, $\varepsilon_\phi = 0,06$; г) – $\varepsilon_n = 0,2$, $\varepsilon_\phi = 0,06$.

Узагальнюючи результати проведених термодинамічних розрахунків, слід зазначити наступне. Порівняння отриманих теоретичних даних із окремими експериментальними результатами, зокрема для сумішей на основі магнію та нітрату натрію ($\text{Mg} + \text{NaNO}_3$), які широко застосовуються у піротехнічних виробках різного

функціонального призначення [18], демонструє високий ступінь відповідності між моделлю та реальним процесом горіння.

Температура горіння таких сумішей, за даними експериментів, може досягати значень у межах 2000...4000 К, що узгоджується з результатами термодинамічного моделювання. Відхилення між розрахованими та експериментальними значеннями температури, а також інших параметрів (наприклад, склад продуктів згоряння, вміст конденсату, залишкового металу), не перевищують 10...15 %, що є допустимим у межах складних фізико-хімічних процесів.

Такий рівень точності свідчить про високу адекватність обраної моделі, а також про наближеність реального процесу горіння до ідеального рівноважного термодинамічного режиму. Це, у свою чергу, підтверджує можливість використання результатів моделювання для прогнозування поведінки сумішей у практичних умовах, оптимізації складу компонентів, а також для розробки нових піротехнічних систем із заданими характеристиками.

ГЛАВА 4 ОСОБЛИВОСТІ ОРГАНІЗАЦІЇ ПОЖЕЖНОЇ ТА ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ НА ОБ'ЄКТАХ ІЗ НАЯВНІСТЮ ПРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ ТА БОЄПРПАСІВ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ ДІЙ

4.1 Терміни та визначення основних понять

Барикадні загородження (барикада) – природні складки місцевості, штучний насип, траверз чи стіна, які, будучи використані з метою безпечного зберігання, здатні запобігти прямому контакту між сусідніми масами вибухових речовин навіть ціною власного руйнування.

Безпека – відсутність неприпустимого ризику, пов'язаного з можливістю завдання будь-якої шкоди.

Вибух – розширення газу протягом короткого проміжку часу внаслідок окисно-відновлювальної реакції або розкладу речовини.

Віддалення від житлового будинку – мінімальна допустима відстань між потенційно вибухонебезпечними ділянками та непов'язаними об'єктами, що наражаються на небезпеку, які потребують високого ступеня захисту від вибуху. Віддалення від житлового будинку є формою зовнішньої кількісної відстані.

Відновник – речовина, молекули якої містять атоми, здатні віддавати електрони.

Відстань між складами боєприпасів – мінімально допустима відстань між будівлею або штабелем, що містить вибухові речовини до інших подібних будівель або штабелів, яка запобігає прямому поширенню вибухів або пожежі.

Відстань від цеху переробки – мінімальна допустима відстань від будівлі або штабеля, що містить вибухові речовини до цеху переробки, або між цехами переробки, яка забезпечить прийнятний ступінь

недосяжності для працівників, що перебувають усередині та високий ступінь захисту від прямого чи послідовного поширення вибухів.

Внутрішня кількісна відстань – мінімальна допустима відстань між потенційно вибухонебезпечною ділянкою та об'єктом, що наражається на небезпеку, всередині зони зберігання вибухових речовин.

Вогнище – сукупність горючих матеріалів і продуктів згорання і конструктивних елементів, якими обмежено простір, де відбувається горіння.

Вогонь – об'ємна мінлива композиція розжарених речовин, які перебувають у процесі горіння.

Горіння – екзотермічний процес, який охоплює окисно-відновні перетворення речовин та/або матеріалів і характеризується наявністю летких продуктів та/або світлового випромінювання. Ознаками горіння є теплове, світлове, ультрафіолетове випромінювання, наявність диму, погіршення складу газового середовища та підвищення його температури.

Горюча речовина – речовина, здатна до участі у горінні в якості відновника.

Горюче середовище – суміш горючої речовини і окисника, здатна до самостійного горіння.

Горючість – здатність речовини до участі у горінні як відновника.

Дефлаграційне горіння – кінетичне горіння, за якого швидкість поширення горіння не перевищує швидкості звуку.

Детонаційне горіння – кінетичне горіння, за якого швидкість поширення горіння перевищує швидкість звуку.

Джерело запалювання – об'єкт, який виділяє теплову енергію, достатню для запалювання.

Дим – видима аерозольна складова летких продуктів згорання.

Дифузійне горіння – горіння за умов, коли окисник і горюча речовина розділені зоною горіння.

Жевріння – горіння зі світловим випромінюванням без утворення полум'я.

Забезпечення пожежної безпеки – невід'ємна частина діяльності держави щодо охорони життя та здоров'я людей, тварин, національного багатства та навколишнього природного середовища.

Запалювання – ініціювання горіння.

Загоряння – виникнення горіння.

Займистість – здатність горючої речовини полуменево горіти.

Займиста речовина – горюча речовина, здатна до участі у полуменовому горінні.

Зовнішня кількісна відстань – мінімальна допустима відстань між потенційно вибухонебезпечною ділянкою і об'єктом, що наражається на небезпеку поза зоною зберігання вибухових речовин.

Зона горіння – простір, в якому відбувається горіння.

Зона зберігання вибухових речовин – ділянка, що використовується для службового поводження з боєприпасами і вибуховими речовинами, їх переробки та зберігання. У відсутність огорожі вважається, що такою є ділянка в радіусі 50 м від будь-якої будівлі чи штабеля, в яких зберігаються вибухові матеріали.

Зона полуменового горіння – простір, в якому відбувається полуменеве горіння.

Кінетичне горіння – горіння горючого середовища без дифузійних обмежень. Кінетичне горіння зазвичай супроводжується вибухом.

Леткі продукти згорання – сукупність газоподібних речовин, а також аерозолів, які утворюються у вогнищі й виходять за його межі.

Небезпечна зона піротехнічного виробу – частина простору, що оточує працюючий піротехнічний виріб, усередині якого хоча б один небезпечний чинник досягає небезпечного рівня.

Небезпечний чинник піротехнічного виробу – специфічний ефект, що утворює піротехнічний виріб або піротехнічний елемент і який за певних умов здатний загрожувати здоров'ю людей та завдавати шкоди майну і навколишньому середовищу.

Небезпечний чинник пожежі – прояв пожежі, що призводить чи може призвести до опіків, отруєння леткими продуктами згорання або піролізу, травмування чи гибелі людей і до заподіяння матеріальних, соціальних та екологічних збитків. До них відносяться підвищена температура, задимлення, погіршення складу газового середовища.

Небезпечні фактори піротехнічних виробів – полум'я або високотемпературний промінь продуктів згорання; пожежонебезпечні елементи конструкції, які розлітаються (палаючі піротехнічні елементи, розпечені шлаки, іскри та ін.); уламки, які розлітаються під час вибуху; рівень звукового тиску; продукти згорання або диспергування в аерозольному стані; специфічна дія продуктів згорання на людину та навколишнє середовище.

Об'єкт, що наражається на небезпеку – сховище, камера, штабель, вантажівка або причіп з вантажем боєприпасів, цех вибухових речовин, житловий будинок, місце збору або шляхи загального користування, які зазнають впливу вибуху (пожежі) на потенційно вибухонебезпечній ділянці.

Окисник – речовина, молекули якої містять атоми, здатні приймати електрони.

Осколок (fragment) – будь-який твердий матеріал у контакті з вибуховою речовиною або щільно прилеглий до нього, що викидається з місця вибуху (це поняття переважно застосовують до металевого корпусу та упаковки).

Особа із спеціальною підготовкою – особа, що пройшла навчання за спеціальністю “піротехнік”, отримала єдину книжку підривника або

посвідчення піротехніка встановленого зразка і має право керувати використанням та/або використовувати на території України феєрверки (феєрверочні вироби) класу 4, сценічні піротехнічні вироби класу Т2 та/або піротехнічні вироби класу Р2.

Палахкотіння – полуменеве горіння, яке повторюється протягом коротких проміжків часу на поверхні матеріалу або над нею.

Піротехнічна суміш – сукупність компонентів (елементів), призначених для спорядження піротехнічного виробу з метою одержання різноманітних ефектів.

Піротехнічні вироби – вироби, призначені для створення світлового, іскрового, димового, звукового та/або змішаного ефекту шляхом горіння (вибуху) піротехнічної суміші та/або вибухової речовини.

Піротехнічні вироби, призначені для транспортних засобів – складові частини системи безпеки транспортного засобу, що містять піротехнічні речовини, призначені для активізації засобів безпеки транспортного засобу.

Полум'я – вогонь, до складу якого входять аерозольні або газоподібні речовини, що випромінюють світло.

Пожежна профілактика – це комплекс організаційних і технічних заходів, які спрямовані на забезпечення безпеки людей, на попередження пожеж, локалізацію їх поширення, а також створення умов для успішного гасіння пожежі.

Продукти згорання – речовини і агломерати, які утворюються в результаті горіння. До них належать попіл, жужіль, сажа, леткі продукти згорання.

Пожежа – неконтрольоване горіння поза спеціальним вогнищем, що розповсюджується в часі та просторі. Знищує матеріальні цінності, створює загрозу для життя людей, тварин, негативно впливає на

навколишнє природне середовище. Спричинюється в основному необережним поводженням з вогнем, порушенням правил і норм експлуатації електричних приладів та виробничого устаткування, самозаймання матеріалів (речовин), кліматичними чинниками.

Пожежна безпека – відсутність неприпустимого ризику виникнення і розвитку пожежі та пов'язаною з нею можливістю завдання шкоди живим істотам, матеріальним цінностям і довкіллю.

Пожежна безпека об'єктів – стан об'єкту, за якого ймовірність виникнення і розвитку пожежі та ймовірність вливу небезпечних чинників пожежі не перевищують унормованих допустимих значень.

Пожежна небезпека об'єкта – сукупність чинників, які зумовлюють можливість виникнення і розвитку пожежі на об'єкті.

Пожежна небезпечність (речовини, матеріалу) – сукупність показників, що кількісно характеризують властивості (речовини, матеріалу), які можуть бути чинниками пожежної небезпеки об'єкта.

Потенційно вибухонебезпечна ділянка – місце зберігання певної кількості вибухових речовин, які при вибуху являють небезпеку у вигляді ударної хвилі, теплового випромінювання та утворення осколків, які розлітаються, або уламків.

Поширювання горіння – переміщування зовнішньої межі зони горіння.

Самозагоряння – загоряння внаслідок самонагрівання.

Самонагрівання – підвищення температури матеріалу внаслідок екзотермічного процесу всередині матеріалу.

Самостійне горіння – горіння, яке відбувається незалежно від джерела запалювання.

Склад зберігання вибухових речовин – будь-яка будівля або споруда, яка офіційно затверджена (призначена) для зберігання вибухових матеріалів.

Спалах – короткочасне полуменеве горіння, яке не супроводжується виникненням ударної хвилі.

Сховище – будь-яка споруда, будівля або контейнер, призначений для зберігання у ньому вибухових матеріалів.

Сценічні піротехнічні вироби – піротехнічні вироби, призначені для використання на сцені як у приміщенні, так і на відкритому просторі, зокрема ті, що використовуються під час кіно- та телезйомок.

Траверз/перехід (альтернативний термін «барикада/загородження») – природні складки місцевості, штучний насип, барикада/загородження або стіна, які здатні перехопити викиди уламків, що летять на великій швидкості під гострим кутом з потенційно вибухонебезпечної ділянки, запобігаючи ініціації запасів вибухових речовин, що зберігаються поблизу.

Уламки (debris) – будь-яка частина природного ґрунту, будови або матеріалу (що не є частиною функціонуючої вибухової речовини), що розлітається з місця вибуху.

Цех обробки боєприпасів – будівля або ділянка, на якій проводяться або призначена для проведення одного або більше видів таких заходів: обслуговування, підготовка, інспекція, розбір, реконструкція, випробування або ремонт вибухових речовин і боєприпасів.

4.2 Аналіз наймасштабніших пожеж на об'єктах зберігання та застосування піротехнічних виробів та боєприпасів

Пожежі і вибухи боєприпасів на об'єктах зберігання та застосування піротехнічних виробів та боєприпасів, що мали місце у минулому десятиріччі, та які тривають сьогодні внаслідок російської агресії в Україні засвідчили, що вони здатні значно забруднювати навколишнє природне середовище, негативно впливати на довкілля, а також можуть

нести загрозу потоками некерованих снарядів і ракет населенню та об'єктам економіки. Велика кількість військових баз у певних регіонах України підвищує ймовірність надзвичайних ситуацій з вибухами, які становлять загрозу для довкілля, населення та персоналу цих об'єктів. В умовах надзвичайних ситуацій та військових дій на території нашої держави катастрофи на військових складах боєприпасів в Україні — черговий серйозний удар по боєздатності нашої країни.

Протягом років незалежності України понад два десятки разів вибухали склади піротехнічних виробів та боєприпасів. Оцінити шкоду, завдану обороноздатності країни, важко, а матеріальні збитки сягають мільярдів гривень. Інфраструктура та житловий фонд зазнали значних руйнувань. Загинули та отримали травми як військовослужбовці, так і цивільні. Які причини цих специфічних техногенних катастроф? І чому після анексії Криму та початку війни на Донбасі військові склади стали вибухати частіше? Висновки можна зробити, переглянувши зворотну хронологію найбільших вибухів на артскладах за останні 15 років.

13 травня 2023 рік. 649-й авіаційний склад ракетного озброєння і боєприпасів (в/ч А3013 Грузевиця, Хмельницька міська громада).

13 травня 2023 року сталися потужні «майже ядерні» вибухи над українським містом Хмельницьким. Під час чергової російської ракетної атаки в ніч на 13 травня за офіційними повідомленнями, було вражено “інфраструктурний об’єкт за межами міста Хмельницького”. Офіційна інформація про сотні пошкоджених вибуховою хвилею житлових та адміністративних будинків, промислових підприємств, закладів медицини та освіти, та про поранених, яка почала надходити дещо згодом, вказувала, що цього разу йшлося не про влучання в залізничні колії чи трансформаторну підстанцію. Здетонували великі склади боєприпасів. Внаслідок ураження російськими дронами-камікадзе після влучання в об'єкт відбувся ряд детонувань великої потужності. Ударною хвилею

було пошкоджено навчальні заклади, медичні заклади, адміністративні будівлі, промислові об'єкти, багатоповерхові та приватні житлові будинки на території Чорноострівської та Хмельницької громад. Поблизу села Грузевиця пошкоджено залізничні колії, через що затримано рух потягів. Поранено близько 30 осіб. Сховище повністю зруйноване, пошкоджені залізничні колії.

30 квітня 2023 року. Павлоград, Дніпропетровська область

Вночі з 30 квітня на 1 травня 2023 року під час чергового масованого ракетного удару російські ракети поцілили по складах заводу, стався потужний вибух. Внаслідок вибуху у Павлограді пошкоджено 24 багатоповерхівки, 80 приватних житлових будинків, 9 закладів шкільної та дошкільної освіти, 5 магазинів. У Вербківській територіальній громаді пошкоджено 40 приватних житлових будинків. Вже 1 травня було відомо про щонайменше 34 постраждалих, з них 5 — дітг. Згодом стало відомо про двох загиблих молодих чоловіків.

На супутникових знімках видно, що детонація сталась в одному з укриттів, вибуховою хвилею зруйновані укриття навколо та знищена трава та інша рослинність. Також на території підприємства видно кілька воронок від влучення ракет та спричинені ними руйнування будівель.

15 листопада 2019 року. Балаклія, Харківська область

15 листопада 2019 року за повідомленням чергового Центральної артилерійської бази забезпечення боєприпасами, на технічній території, де з метою утилізації залишків боєприпасів та їхніх елементів, які не можна транспортувати, з урахуванням всіх заходів безпеки, здійснювалось встановленим порядком планове знищення залишків боєприпасів та їхніх елементів у спеціально обладнаному для цього місці – котловані, пролунало близько 20 вибухів на території арсеналу, розліт уламків складав 20-30 метрів. Четверо військовослужбовців ЗС України

зазнали поранень, серед них двоє військових саперів зазнали поранень не сумісних із життям.

9 жовтня 2018 року. Ічня, Чернігівська область

На території шостого арсеналу Міністерства оборони поблизу Ічні 9 жовтня 2018 перед світанком почали вибухати боєприпаси. Через надзвичайну ситуацію зупинили рух залізничного й автомобільного транспорту, а також закрили повітряний простір у радіусі 30 кілометрів. Із навколишніх населених пунктів евакуювали 12 тисяч людей. Основна версія причин вибухів у біля міста Ічня Чернігівській області – диверсійні дії груп РФ. Як і в Сватовому та Балаклії, очевидці кажуть, що бачили безпілотники над складами перед вибухами. Територія 6-го арсеналу становить близько 682,6 га, з них технічна територія – 402 га.

26 вересня 2017 року. Калинівка, Вінницька область

Здетонували боєприпаси на території 48-го арсеналу Міноборони, що за 2 кілометри від села Калинівка. На момент вибуху там зберігалось 188 тисяч тонн боєприпасів, зокрема, ракети системи залпового вогню «Смерч», «Ураган» і «Град». Із Калинівки і прилеглих сіл евакуювали понад 30 тисяч людей. Травми отримали дві людини. Військова прокуратура Центрального регіону України відкрила кримінальне провадження за фактом вчинення диверсії на території військової частини. Причиною пожежі й вибухів боєприпасів на 48-му арсеналі в Калинівці Вінницької області у 2017 році стала диверсія, це підтверджується доказами і висновками експертиз. З урахуванням особливого періоду в державі й ведення бойових дій на окупованих територіях України, особлива увага приділяється збиранню доказів вчинення підпалів і вибухів на українських складах диверсійно-розвідувальними групами росії або угрупованнями «ДНР» і «ЛНР».

23 березня 2017 року. Балаклія, Харківська область

На території 65-го ракетно-артилерійського арсеналу військового арсеналу Міністерства оборони виникла пожежа з подальшою детонацією боєприпасів та розльотом снарядів за межі арсеналу. Із зони ураження навколо артскладів евакуювали майже 36 тисяч людей. Зруйновані 392 будівлі. Список постраждалих нараховував 3908 жителів міста. Уряд України виділив на ліквідацію наслідків вибухів 145 мільйонів гривень, ще 10 мільйонів взяли із резервного фонду обласного бюджету. На матеріальну допомогу постраждалим із обласного бюджету виділили 30 мільйонів гривень, з районного – 5, і ще 4,5 мільйони надав міський бюджет. За висновками експертів, причиною пожежі на кількох майданчиках зберігання ракетно-артилерійського озброєння поблизу Балаклії є диверсійний акт. Слідство встановило свідків, котрі бачили, як із безпілотного літального апарата було скинуто засоби, що спричинили детонацію боєприпасів. 24 березня пожежу погасили. За інформацією МОЗ, дві людини загинули, троє постраждали.

29 жовтня 2015 рік Сватове, Луганська область

Увечері в Сватовому стався вибух на складі, де зберігалось близько 3500 тонн боєприпасів. У повітря злетіли 3,5 тисячі тонн боєприпасів різного калібру, в тому числі до реактивних систем залпового вогню «Смерч», «Град» та «Ураган». У зв'язку з надзвичайною ситуацією з міста евакуйовані пацієнти Сватовської районної лікарні, мешканці будинку для літніх людей та учні школи-інтернату. Також вивезено понад 200 жителів міста, ще близько 500 жителів покинули територію населеного пункту на приватному автотранспорті. Унаслідок вибухів пошкоджені 25 об'єктів соціальної сфери, 59 багатоповерхівок, 3314 будинків приватного сектору. Загинула одна цивільна жінка та троє військових. З обласного бюджету виділили 10 мільйонів гривень на ліквідацію наслідків техногенної катастрофи. Причиною пожежі на складі боєприпасів у Сватові Луганської області стала недбалість посадових осіб.

20 березня 2014 року. Кривий Ріг, Дніпропетровська область

На території 17-ї танкової дивізії 6-го армійського корпусу Сухопутних військ Збройних сил України загорілися склади з танками, повністю заправленими паливом і з повними боєкомплектами. Вибухи від детонування боєприпасів було чути в радіусі декількох кілометрів. На місці події працювали чотири пожежні бригади. У результаті події в боксах згоріли два повністю заправлені танки Т-64. Ніхто не постраждав. Інцидент стався під час проведення ремонтних робіт, внаслідок короткого замикання електропроводки виникло загорання одного армійського танка, що призвело до детонації боєкомплекту.

27 серпня 2008 року. Лозова, Харківська область

Сталася пожежа на складі боєприпасів, що поширилася на 390 гектарів арсеналу, де зберігалось 95 тисяч тонн боєприпасів – тактичні ракети «Луна-М», артснаряди для танків і БМП, ПТУРи, ракети переносних зенітних комплексів і боєприпаси для реактивної артилерії. Через пожежу боєприпаси почали вибухати. Пошкоджені були споруди на території військової частини, школа і кілька будинків, розташованих поблизу. Загасити вогонь вдалося через три дні. Військова прокуратура порушила кримінальну справу за фактом пожежі на військових складах за статтею 425 кримінального кодексу – недбале ставлення до військової служби.

18 травня 2007 року. Новобогданівка, Запорізька область

Під час проведення планових робіт зі знищення боєприпасів на артскладах у Новобогданівці трапилось позаштатне спрацьовування боєприпасів, пошкоджених під час вибухів у 2004-2006 роках. Двоє людей загинули.

19 серпня 2006 року. Новобогданівка, Запорізька область

Стався вибух і загорілося близько 3 гектарів території складу. Евакуювали 1,5 тисячі місцевих жителів, 4 тисячі людей помістили в

укриття. Вибухи артилерійських складів у Новобогданівці — техногенна катастрофа, яка сталася в травні 2004 року в селі Новобогданівка Запорізької області, і повторилася в меншому масштабі у 2005 році. В результаті вибухів загинули 5 осіб, пошкоджено будівлі в Новобогданівці та навколишніх селах, було припинено залізничне і автомобільне сполучення на довколишніх автомобільних дорогах.

23 липня 2005 року. Новобогданівка, Запорізька область

Загоряння і детонація боєприпасів на території 275-ї бази зберігання артилерійських боєприпасів. Пожежу вдалося швидко локалізувати і вибухи припинилися. Поранення отримали п'ятеро людей. Причиною вибухів назвали «самозаймання димової міни під дією високої температури навколишнього середовища». За версією місцевих жителів, загорілася суха трава, і вогонь дістався реактивних снарядів систем залпового вогню.

6 травня 2005 року. Село Цвітоха, Хмельницька область

На одному зі складів 47-го арсеналу Міноборони, що за 12 кілометрів від Шепетівки, розпочалася пожежа. Це викликало детонацію боєприпасів. У радіус розлітання осколків потрапив гуртожиток для військовослужбовців. Під час гасіння пожежі отримали поранення 9 військових, але пожежу швидко вдалося ліквідувати. Ніхто із цивільних не постраждав. Загалом на складах зберігалася майже 110 тисяч тонн боєприпасів. Розслідування встановило, що склад підпалив один із офіцерів частини, який займався списуванням військового майна.

6 травня 2004 року. Новобогданівка, Запорізька область

На складі 275-ї бази зберігання артилерійських боєприпасів стався спалах, у результаті якого на складі почали вибухати артснаряди й інші боєприпаси.

За офіційними даними, в результаті надзвичайної події п'ятеро осіб загинуло і четверо постраждали, 81 чоловік був госпіталізований. Повністю пожежу вдалося загасити лише через два тижні. 22 сім'ї залишилися без житла, вибухом пошкоджено 4 кілометри газопроводу. Збитки склали 3 мільярди 752 мільйони гривень. Причиною пожежі назвали «паління поблизу місця зберігання боєприпасів».

10 жовтня 2003 року. Артемівськ (Бахмут), Донецька область

На об'єднаних складах боєприпасів 52-ї механізованої бригади 6-го армійського корпусу Південного оперативного командування Сухопутних військ Збройних сил України виникла пожежа. Як заявило Міністерство оборони України, в арсеналах зберігалось понад 30 тисяч реактивних снарядів до систем залпового вогню. Загалом на цих складах було 46,4 вагонів боєприпасів.

Пожежа і вибухи знищили 10 із 17 складів. Вибухи пошкодили 66 багатоквартирних і 120 приватних житлових будинків, 5 шкіл і 3 лікарні. Внаслідок події постраждали дві людини. Як встановило розслідування, пожежа розпочалася через розрізання металевих рейок біля ящиків із боєприпасами. На складах діяла система розкрадання металу.

За кордоном також траплялися масштабні пожежі на об'єктах зберігання та застосування піротехнічних виробів та боєприпасів.

Вибухи та пожежі на військових складах у світі 28 липня 2023 року. Греція

Лісові пожежі охопили склад боєприпасів поблизу прибережного міста Неа Анхіалос. Пожежа спричинила потужні вибухи, берегова охорона повідомила, що люди були змушені рятуватися сушею та морем. За даними місцевих ЗМІ, на місці займання зберігалися бомби та боєприпаси для грецьких винищувачів F-16.

3 серпня 2021 рік. Сербія

Серія вибухів прогрімала на складах боєприпасів у Сербії. Повідомляється, що в ніч на п'ятницю в районі сербського міста Чачак сталися вибухи на складах боєприпасів. Фабрика Sloboda неподалік від сербського міста Чачак – компанія з виробництва боєприпасів і зброї. Колись одне з найбільших підприємств країни. Виробляє боєприпаси до різних систем озброєння.

5 червня 2016 року. Шрі-Ланка

5 червня на армійському складі боєприпасів на Шрі-Ланці на військовій базі біля міста Салава, розташованого за 36 кілометрів на схід від столиці країни Коломбо, через пожежу сталося кілька вибухів. Щонайменше одна людина загинула, 47 знадобилася медична допомога. За повідомленнями ЗМІ, тисячі евакуйованих були змушені залишити будинки, побоюючись за своє життя.

31 травня 2016 року. Індія

31 травня на складі з боєприпасами в індійському штаті Махараштра прогрімів вибух і сталася пожежа. За різними даними, загинули до 17 людей, ще 19 отримали поранення.

27 травня 2016 року. Болгарія

27 травня ввечері стався вибух на військовому заводі компанії Arsenal у місті Мигліж за 250 кілометрів на схід від болгарської столиці Софії. Внаслідок інциденту загинув 52-річний чоловік.

25 квітня 2016 року. Болгарія

25 квітня на заводі з виробництва зброї у Болгарії пролунав вибух. За даними МВС, інцидент стався під час ремонтних робіт в одній із будівель найбільшого заводу з виробництва зброї в країні Arsenal у місті Казанлик. Вибух спровокував пожежу, яку незабаром було локалізовано. Внаслідок події загинули двоє робітників.

18 жовтня 2015 року. Алжир

18 жовтня пролунав вибух на території армійського складу в Алжирі. Інцидент стався у провінції Айн-Дефла на півночі країни. Загинули чотири особи, десятки зазнали поранень.

16 вересня 2015 року. Туреччина

16 вересня у провінції Діярбакир на південному сході Туреччини вибухнув склад із боєприпасами, що належить спецназу управління безпеки Туреччини. Після вибуху виникла сильна пожежа. Інформації щодо постраждалих немає.

24 серпня 2015 року. Японія

24 серпня стався вибух на американській військовій базі у японському місті Сагаміхара. Внаслідок пожежі, що виникла після вибуху, повністю вигорів одноповерховий склад площею 900 квадратних метрів. Склад належав основі постачання американського військового об'єкта. Даних щодо постраждалих немає.

4 квітня 2015 року. Болгарія

4 квітня кілька вибухів пролунали на території військового заводу в центральній частині Болгарії на території ВМЗ-Сопот біля населеного пункту Іганово. Вибухи були чутні у районі непрацюючого складу. За повідомленням поліції, постраждалих немає. Це другий інцидент на території заводу за місяць – 20 березня на заводі боєприпасів також пролунав вибух. За даними ЗМІ, тоді на складі ВМЗ-Сопот вибухнули близько двох тисяч некерованих ракетних снарядів, внаслідок інциденту ніхто не постраждав.

28 березня 2015 року. Ємен

28 березня внаслідок вибухів, які прогрімали на складі з боєприпасами в місті Аден на півдні Ємену, за даними МОЗ країни, загинули щонайменше дев'ятеро людей.

8 серпня 2014 року. Болгарія

8 серпня потужний вибух програв на військовому заводі болгарського міста Костенець. Інцидент стався вранці на заводі "Терем - Цар Самуїл", який займається утилізацією боєприпасів. Постраждали десятеро людей.

18 червня 2014 року. Китай

18 червня вибух пролунав на збройовому складі армії у місті Хеньян у провінції Хунань у центрі Китаю. Внаслідок вибуху 17 солдатів загинули. Вибух пролунав у той момент, коли солдати складали зброю. Ніхто із мирного населення не постраждав.

5 березня 2014 року. Індонезія

5 березня стався вибух на складі боєприпасів, що належить індонезійському військово-морському спецназу Кораска і розташованому в джакартському порту Танджунг-Пріок. Щонайменше 25 індонезійських військових моряків отримали поранення.

26 січня 2014 року. Конго

26 січня вибух стався на складі зброї в Демократичній республіці Конго. За даними місцевої влади, через удар блискавки на території складу у місті Мбужі-Майї виникла пожежа, а потім стався вибух. Загинули 20 людей, 50 отримали поранення. Серед загиблих є жінки та діти.

16 жовтня та 3 грудня 2014 року. Чехія

Вибухи складів боєприпасів у Врбетицях — диверсія, організована російськими агентами 16 жовтня і 3 грудня 2014 року на складах боєприпасів у комплексі в селі Врбетицях у регіоні міста Злін у східній частині Чехії. Внаслідок першого вибуху загинули дві людини. Ліквідація наслідків вибухів завершилася 13 жовтня 2020 року. За даними Служби безпеки та інформації і поліції Чеської Республіки, у вибухах брали участь два агента ГРУ з 161-го центру підготовки спеціалістів.

Найімовірніше, вибухи здійснили для зриву постачання зброї, у тому числі в Україну. Завдані збитки оцінюють у сотні мільйонів крон.

Аналіз цих пожеж показує, що основними причинами виникнення пожеж на об'єктах зберігання та застосування піротехнічних виробів та боєприпасів є порушення правил безпеки, недбалість під час проведення робіт та можливі підпали. Для запобігання подібним інцидентам необхідно посилити контроль за дотриманням правил безпеки, проводити регулярні перевірки та навчання персоналу, а також впроваджувати сучасні технології для моніторингу та запобігання пожежам.

4.3 Вимоги щодо забезпечення пожежної безпеки на об'єктах із наявністю піротехнічних виробів та боєприпасів

Під час аналізу законодавства у сфері пожежної безпеки на об'єктах із наявністю піротехнічних виробів та боєприпасів було приділено особливу увагу Правилам пожежної безпеки в Україні, затвердженим наказом Міністерства внутрішніх справ України від 30 грудня 2014 року № 1417, наказу Міністерства оборони України від 02 квітня 2019 року № 143 Про затвердження Правил забезпечення пожежної безпеки в системі Міністерства оборони України. Також було враховано методичні рекомендації «З організації і забезпечення пожежної безпеки у військових частинах (підрозділах), які залучені до виконання бойових завдань», розроблені службою пожежної безпеки Об'єднаного командного пункту об'єднаних сил у співпраці з Центром оперативних стандартів і методики підготовки Збройних Сил України, які були оприлюднені у березні 2019 року.

На об'єктах із наявністю піротехнічних виробів та боєприпасів особливу увагу слід приділяти місцям зберігання вибухових речовин, розташуванню техніки, озброєння та майна, а також постійним і тимчасовим пунктам вогнебезпечних робіт. Важливо перевіряти наявність і стан засобів пожежогасіння, систем протипожежного захисту

та водопостачання, дотримання особовим складом правил пожежної безпеки, а також реалізацію заходів щодо евакуації людей і створення умов для ефективного гасіння пожеж.

Аналіз ведення бойових дій свідчить про нагальну потребу у постійному нарощуванні рівня захищеності місць зберігання боєприпасів, в першу чергу на польових артилерійських складах військових частин. В останні роки незаконні збройні формування неодноразово намагалися здійснити терористичні атаки на об'єкти зберігання боєприпасів, використовуючи безпілотні літальні апарати із запалювальними засобами. Такий стан справ призвів до необхідності здійснення низки заходів, спрямованих на посилення охорони і оборони, підвищення живучості і вибухопожежобезпеки, організації протиповітряної оборони місць зберігання боєприпасів та беззаперечного виконання заходів пожежної безпеки. Застосування противником запалювальної зброї спричиняє найбільшу небезпеку для місць зберігання боєприпасів, військової техніки, майна та зосередження особового складу.

Під час облаштування місць зберігання необхідно першочергово використовувати природні укриття та маскувальні властивості місцевості, такі як яри, ями, печери та штольні. Важливо також дотримуватися принципу розосередження об'єктів ураження та забезпечити можливість періодичної зміни їх розташування, щоб знизити ймовірність виявлення противником і ускладнити його вибір цілей.

З метою забезпечення пожежної безпеки у місцях зберігання піротехнічних виробів та боєприпасів та озброєння необхідно вжити наступних заходів:

- територію об'єктів зберігання очистити від сухої трави, чагарнику і дрібної порослі;
- створити протипожежні смуги із очищеного до мінералізованого шару ґрунту, завширшки не менше ніж 3 м навколо

об'єктів зберігання боєприпасів, вибухових речовин, ПММ, навколо об'єктів стоянки техніки – не менше ніж 2 м, навколо наметів – не менше 1 м, навколо табору 10 – 20 м, якщо він розташований в лісовій місцевості;

- відкриті майданчики для укладки штабелів з боєприпасами своєчасно вичищати від трави та іншої рослинності до ґрунту;

- біля кожного місця зберігання боєприпасів влаштувати ями 1,5 м х 1,5 м х 0,5 м, для безпечного видалення залишків запалювальних засобів (речовин);

- верхні ряди ящиків з боєприпасами, у разі відкритого зберігання, щільно укрити мішками з піском в один ряд, а у разі відсутності мішків укрити їх дерев'яними щитами з покриттям шару ґрунту (глини, піску) 0,2 – 0,3 м завтовшки;

- у разі вкриття штабелів боєприпасів (техніки) брезентом або тентом, їх поли залишати вільними (не закріпляти), для швидкого скидання їх під час потрапляння запалювальних засобів;

- у разі вкриття штабелів боєприпасів, техніки в траншеях підручними будівельними матеріалами, а саме матами (щитами) із очерету, жердин останні обмазувати глиняним та вапняним розчином товщиною не менше 0,5 – 1 см;

- боєприпаси перемістити з майданчиків відкритого зберігання у стаціонарні (пристосовані) сховища або укриття (будівлі, споруди). Якщо переміщення не можливе, для їх зберігання влаштувати навіси з металевою двоскатною крівлею та нахилом для швидкого скочування запалювальних засобів, обладнаною засобами заземлення (блискавкозахистом);

- штабелі боєприпасів під навісами розташовувати так, щоб край металевого покриття виступав за стінку штабеля не менше 0,5 метра. По периметру штабеля обладнати перешкоду у вигляді блоків, стінки з

ґрунту висотою не менше 0,3 м, для запобігання зачочування запалювальних засобів під штабель;

- біля місць зберігання боєзапасу (сховищ, майданчиків відкритого зберігання) утримувати драбини для підйому на дах сховища, покриття навісу, верхній ряд штабеля;

- на вогневих позиціях артилерійські боєприпаси зберігати в нішах і погребях невеликими партіями;

- кабельні лінії зв'язку укладати в ґрунт, на глибину не менше 0,2 м; додатково створити запас води в ємностях об'ємом 5 – 6 л, з розрахунку 5 – 10 од на штабель (намет) та 0,5 м³ піску в пакетах по 4 – 5 кг. При зниженні температури повітря нижче 0 °С ємності з водою зберігати в опалювальних приміщеннях варті, наметах, утеплених ямах та ін.;

- біля пожежних щитів встановити по 2 бочки з водою ємністю не менше ніж 0,2 м³ та двома відрами;

- забезпечити надійний зв'язок між військовими частинами, які дислокуються у лісових масивах або поблизу них, та лісгоспами (лісництвами) для прийняття оперативних заходів щодо гасіння лісових пожеж;

- для особового складу влаштувати відповідні укриття.

Вимоги до територій баз зберігання боєприпасів

На місцевості за зовнішньою огорожею технічної території на смузі завширшки 50 м чагарник вирубується, опале листя та гілля прибираються, дерева очищуються від гілля на висоту 2,5 м, трава вчасно (до її висихання) викошується та вивозиться за межі забороненої зони.

З метою організації боротьби з лісовими пожежами перед початком весняно-літнього пожежонебезпечного періоду наказом створюється оперативна група та визначається особовий склад, автотракторна землерийна й інша необхідна техніка для гасіння лісових пожеж і

запобігання проникненню вогню на територію бази зберігання боєприпасів. Для боротьби з лісовими пожежами завчасно готується необхідний запас первинних засобів пожежогасіння (лопати, пили, сокири, захлести тощо).

Перед в'їздом на технічну територію техніку перевіряють на технічний стан і забезпеченість засобами пожежогасіння. Допускаються маневрові тепловози, мотовози та локомотиви на рідкому паливі зі справними іскрогасними пристроями й протипожежним обладнанням за встановленими нормами, у супроводі пожежного наряду бази зберігання боєприпасів⁶. Гальмування вагонів металевими башмаками на технічній території забороняється. Для цього застосовуються підкладки, виготовлені з безіскрових матеріалів або у відповідному вибухопожежобезпечному виконанні.

Уся техніка, що працює на технічній території, має бути технічно справною. Глушники техніки обладнуються іскрогасниками.

Користуватися відкритим вогнем на технічній території категорично забороняється.

Проведення тимчасових вогневих робіт на технічній території допускається у виняткових випадках з дозволу командира бази зберігання боєприпасів, про що оголошується наказом. Під час проведення цих робіт виставляється пожежний пост на пожежному автомобілі.

Забороняється прокладання у межах технічної території повітряних ліній електромереж, зв'язку, охоронної сигналізації та систем протипожежного захисту. Ці лінії виконуються кабелями і прокладаються в ґрунті, блоках, трубах або лотках. Кабельні лінії прокладаються відповідно до вимог нормативно-технічних документів.

На адміністративно-господарській території та на охоронному периметрі лінії електропередач напругою до 1000 В можуть бути повітряними.

Технічна територія очищується від дрібної порослі, кущів, вересу, хмизу, вітролому. Пеньки викорчовуються і видаляються за межі технічної території. Дерева очищуються від гілок на висоту не менше ніж 2 м. На смузі місцевості завширшки 20 м навколо кожного об'єкта зберігання боєприпасів мох, верес, обпалі голки хвої та листя видаляються. Навколо об'єктів зберігання боєприпасів створюються очищені від рослинності та наземних горючих матеріалів смуги завширшки не менше ніж 1 м.

Забороняється сушити траву, зберігати сіно на технічній території складу.

Смуги місцевості завширшки 50 м, розташовані навколо об'єктів, закріплюються за відповідальними за їх пожежну безпеку. Спеціальні місця для збирання горючого сміття і відходів на технічній території обладнуються на відстані не менше ніж 40 м від об'єктів зберігання боєприпасів.

На технічній території стаціонарні телефонні апарати встановлюються із розрахунку один телефонний апарат на 4-6 об'єктів зберігання боєприпасів, а також у виробничих приміщеннях, на пунктах робіт, вантажно-розвантажувальних платформах, у пунктах відділів зберігання.

Зовнішні стаціонарні телефонні апарати на технічній території розміщуються на відстані не менше ніж 10 м від об'єктів зберігання боєприпасів, у спеціальних шафах, що зачиняються. Металеві корпуси телефонних апаратів і шафи для їх розміщення заземлюються. Опір заземлювального пристрою має бути не більше ніж 50 Ом.

На технічній території вздовж доріг встановлюються ручні пожежні сповіщувачі на відстані не більше ніж 150 м один від одного і 10-35 м від об'єктів зберігання боєприпасів з розрахунку не менше ніж один сповіщувач на кожні два об'єкти зберігання боєприпасів, а також біля

виробничого приміщення, пункту робіт, вантажно-розвантажувальної платформи, котельні. Ручні пожежні сповіщувачі також встановлюються у вартових приміщеннях і секторах варт.

Перевірка системи зв'язку, що встановлена на технічній території бази зберігання боєприпасів, здійснюється не рідше одного разу на місяць. Місця розміщення стаціонарних телефонних апаратів і ручних пожежних сповіщувачів, які встановлені на технічній території, позначаються відповідними покажчиками.

Біля в'їзду на технічну територію встановлюється пожежно-інвентарний пункт, укомплектований первинними засобами пожежогасіння згідно з вимогами відповідних нормативно-правових актів.

Пожежні щити на технічній території розміщуються на відстані 10-15 м від об'єктів зберігання боєприпасів, а також уздовж залізничних колій- через кожні 100 м.

Пожежні щити, розташовані навколо об'єктів зберігання боєприпасів, додатково обладнуються двома діжками для води, захлестами, ящиком з піском, драбиною.

На базах зберігання боєприпасів за межами технічної території створюється недоторканий запас води об'ємом не менше 200 м³ з розрахунку гасіння пожежі протягом трьох годин з витратою води 20 л/с.

Зовнішня протипожежна водопровідна мережа має відповідати вимогам:

- протипожежна водопровідна мережа у межах технічної території має бути кільцевою;
- відстань між гідрантами не має перевищувати 150 м;
- пожежні гідранти розміщуються на відстані 50-125 м від об'єктів

- зберігання боєприпасів, виробничих будинків і не більше 2,5 м від доріг;

кожний будинок, споруда, майданчик відкритого зберігання боєприпасів забезпечуються не менше ніж двома пожежними гідрантами або водоймами. Ємність кожної пожежної водойми або резервуара має бути не менше 50 м^3 . На базах зберігання інженерних боєприпасів дозволяється використання для пожежогасіння існуючих пожежних водойм ємністю 25 м^3 .

Загальний об'єм води в пожежних водоймах (резервуарах) визначається із розрахунку 50 м^3 на кожні 100 вагонів боєприпасів (для інженерних боєприпасів - 100 м^3 на кожні 1000 т боєприпасів у тротиловому еквіваленті).

На базах зберігання боєприпасів, розташованих у пожежонебезпечних районах, загальний об'єм води збільшується на 25 %.

Пожежні водойми розміщують на відстані 50-200 м від об'єктів зберігання боєприпасів та інших споруд. Водойми об'ємом 100 м^3 і більше мають не менше двох горловин для забору води.

Якщо база зберігання боєприпасів розташована у пожежонебезпечному районі, уздовж зовнішнього огороження або в межах охоронної зони встановлюються додаткові пожежні водойми або резервуари ємністю 50 м^3 на кожні 400 м огороження. Водойми, розташовані у межах охоронної зони, встановлюються біля зовнішнього огороження.

База зберігання боєприпасів забезпечується технічними засобами оповіщення мешканців військових містечок.

Під час грози для своєчасного виявлення й ліквідації загоряння особовий склад відділів зберігання проводить спостереження за об'єктами зберігання, цехами, пунктами робіт, вантажно-розвантажувальними платформами. Весь особовий склад пожежно-

рятувального підрозділу приводиться у бойову готовність, на технічну територію спрямовуються рухомі пожежні пости на пожежних автомобілях і проводиться спостереження з вишки.

Вимоги до місць відкритого зберігання боєприпасів

Для зберігання боєприпасів допускається влаштування горючих навісів, обшитих дошками зі всіх сторін, покрівлі навісів можуть бути металевими, черепичні тощо.

Горючі конструкції навісів повинні бути оброблені з зовнішньої сторони водостійкими вогнезахисними фарбами, а всередині навісів – вогнезахисною суперфосфатною обмазкою (70% суперфосфату і 30% води). Застосування горючих покрівель з дранки, фінської стружки, матеріалів на бітумній основі категорично забороняється.

Погреби напівпідземного типу влаштовуються ємністю 1 вагон кожен.

При польовому розміщені допускаються відкрите зберігання боєприпасів в штабелях ємністю не більше 3 – 5 вагонів при загальній кількості штабелів на одному майданчику не більше трьох. Розриви між штабелями 10 м, між майданчиками – 50 м

Майданчики для зберігання боєприпасів вирівнюють, видаляють рослинний покрив до мінерального шару, посипають піском і шаром гравію (15 см). Висота штабелів не повинна перевищувати 2/3 висоти штабелів, прийнятих для сховищ. Навколо штабеля на відстані 2 м від нього влаштовується мінералізована смуга

Зберігання на відкритих майданчиках елементів реактивних снарядів - детонаторів, піропатронів, електрозапалювачів, реактивних боєприпасів в остаточно спорядженому стані, а також димних і бездимних порохів – забороняється. Їх зберігання допускається тільки в землянках, тощо.

Рекомендований захист місць зберігання боезапасу на польових

армійських складах (ПАС):

Для захисту місць зберігання боєзапасу на ПАС від вибухонебезпечних предметів, що використовуються ударними БПЛА противником рекомендовано:

- зберігання штабелів ящиків з боєприпасами здійснювати у капонірах з обвалуванням, під шаром із мішків або ящиків з піском та під накриттям навісом з каркасом, виготовленим з металевої сітки типу “рябиця” оцинкована, що розташовується на висоті не менше 2 – 3 м від верхнього ряду ящиків та під кутом до поверхні землі для можливості скатування боєприпасів, а також з використанням засобів маскування;

- здійснювати зовнішню обробку верхнього та бокових поверхонь тари укладеної в штабель та розміщеної в капонірі вогнезахисними сумішами, з обов’язковим накриттям штабелів шаром із мішків або ящиків з піском, що в свою чергу дозволить у випадку загорання збільшити час для локалізації та гасіння пожежі від 12 до 30 хвилин (рисунок 10);

- Проводити укриття штабелів з боєприпасами брезентом обробленим вогнезахисними сумішами з ефектом спучування з усіх боків штабелю.

Вимоги щодо зберігання боєприпасів на транспортних засобах

По периметру зовнішнього огороження території, на якій розміщені транспортні засоби з боєприпасами, ґрунт оборюється і утворюється смуга мінерального ґрунту шириною не менше 5 м. Дерева, чагарник в межах цієї смуги вирубуються та видаляються за межі території.

Трава навколо об’єктів, де зберігаються боєприпаси на транспортних засобах на відстані 2 м видаляється до мінерального ґрунту.

Відстань від території, на якій розміщені транспортні засоби з боєприпасами, до складів ПММ, стоянок цистерн з паливом,

паливозаправних колонок, джерел відкритого вогню повинна бути не менше ніж 300 м.

У разі розміщення транспортних засобів з боєприпасами під навісами (у будівлях, спорудах, в яких тимчасово розміщені транспортні засоби з боєприпасами (далі – навіси) необхідно дотримуватись таких вимог:

- відстань між задніми бортами транспортних засобів повинна забезпечувати вільне відкривання заднього борта і бути не менше ніж 1 м;
- відстань між транспортними засобами по фронту повинна бути не менш ніж 1,5 м;
- транспортні засоби слід розміщувати під навісами, в один або два ряди.

Майданчики відкритого зберігання розміщуються не ближче ніж за 50 м від навісів. Місткість майданчиків не повинна перевищувати 30 машин.

Тягачі з причепами дозволяється розміщувати у два ряди головними частинами в різні боки, з відстанню між рядами не менше ніж 3 м. Відстань між машинами по фронту повинна бути не менше ніж 1,5 м.

У всіх випадках розміщення транспортних засобів необхідно забезпечувати можливість їх вільного виведення без маневрування у разі виникнення пожежі або обстрілу.

У разі спільного розміщення на об'єктах зберігання причепів і тягачів вони повинні бути зчеплені між собою. У разі утримання боєприпасів на причепах без тягачів причепа повинні бути забезпечені жорсткими або гнучкими зчепленнями для негайного виведення їх у разі пожежі.

Дверця кабін автомобілів і тягачів після завантаження їх боєприпасами і постановки на зберігання зачиняти на замок забороняється.

Кожен автомобіль або артилерійський тягач, завантажений боєприпасами, повинен мати:

- два порошкових вогнегасники ВП-5, один вуглекислотний ВВК-3,5;
- ємність з піском об'ємом не менше ніж 0,5 м³;
- азбестову (грубововняну повсть) ковдру розміром не менше 1х1,5 м; одне жорстке або гнучке зчеплення.

Утримувати на об'єктах зберігання транспортних засобів з боєприпасами та в кузовах цих транспортних засобів будь-яке майно за винятком дезактивувальних матеріалів у заводському пакуванні, маскувальних сіток у чохлах, запасного інструменту та приладів до транспортних засобів у заводських ящиках забороняється.

На об'єктах зберігання, де розташовані транспортні засоби з боєприпасами, забороняється проводити будь-які роботи з їх ремонту або роботи з боєприпасами, за винятком:

- періодичної перевірки стану акумуляторних батарей, знімання їх для заряджання і заміни;
- зливання і заправлення охолоджувальної рідини;
- підкачування шин (ручним насосом);
- контрольних оглядів машин перед виїздом і в процесі зберігання;
- робіт, пов'язаних із запуском двигуна і виведенням машин за межі навісу (майданчика);
- вивантаження і виносу боєприпасів із під навісу (майданчика) для проведення контрольно-технічного огляду;
- видалення пилу і снігу, які осіли на машини або боєприпаси під час зберігання.

Проведення таких робіт організовується тільки в дні й години, які встановлюються командиром військової частини (підрозділу).

У місцях розташування транспортних засобів забороняється заправлення (дозаправлення) їх ПММ, а також зливання чи відбирання проб цих матеріалів. Забороняється здійснювати будь-які роботи з системою живлення двигуна транспортного засобу.

У зимовий час у разі необхідності запуску котла-підігріву транспортного засобу необхідно організувати постійне спостереження за підготовкою та виконанням вищевказаних робіт. Біля місця проведення робіт зосередити вогнегасники, кошму, пісок та бути в постійній готовності до локалізації імовірного загорання особовим складом, який знаходиться на місці виконання робіт.

Підігрівати двигуни транспортних засобів для полегшення їх пуску відкритим вогнем (факелом, паяльною лампою) категорично забороняється.

Вимоги щодо зберігання боєприпасів на бойових машинах

У разі розміщення бойових машин із завантаженими боєприпасами в одному сховищі (об'єкті зберігання/знаходження) з іншою технікою вони повинні бути відокремлені одні від одних протипожежною стіною з межею вогнестійкості 60 хв.

Дозволяється спільне розміщення в одному сховищі, секції (об'єкті зберігання/знаходження) бронетанкової техніки бойової (стрійової) групи із завантаженими боєприпасами й інших бойових (стрійових) машин цього ж батальйону (підрозділу) без встановлення між ними протипожежної стіни.

Ремонт бойових машин дозволяється здійснювати після вивантаження з них боєприпасів. Боєприпаси, вивантажені з бойових машин призначених для ремонту слід розміщувати для тимчасового зберігання в їх штатній укупорці на обладнаних відкритих майданчиках, розташованих не ближче ніж за 40 м від місць стоянки машин (техніки). Боєприпаси на майданчиках повинні накриватися брезентом та/або

маскуватись відповідно до умов та обстановки, що склалась.

Розміщувати боєприпаси, вивантажені з бойових машин де перебувають інші машини, забороняється.

Піротехнічні засоби (освітлювальні й сигнальні патрони), які входять до боєкомплекту бойових машин, необхідно зберігати і перевозити в герметичній укупорці.

Підготовка боєприпасів і завантаження їх у бойові машини здійснюється відповідно до вимог нормативних документів, які регламентують зберігання бронетанкової техніки.

Зберігання укупорки від боєприпасів, які укладені в бойові машини, організовується на окремих відкритих майданчиках відповідно до вимог нормативних документів, які регламентують зберігання артилерійського озброєння і боєприпасів.

Укупорку від пострілів, укладених в танки і самохідні установки, необхідно зберігати в окремих штабелях для кожного окремого підрозділу.

Дозволяється зберігати укупорку від боєприпасів, які укладені в танки, самохідні установки, БМП, у сховищах з боєприпасами, відокремивши її від штабелів з боєприпасами проходом шириною 1 – 1,5 м.

Вимоги до об'єктів зберігання піротехнічних виробів та боєприпасів

Ракети, артилерійські та інженерні боєприпаси, авіаційні засоби ураження, вибухові речовини (далі - боєприпаси) зберігаються у сховищах не нижче II ступеня вогнестійкості.

Об'єкти зберігання боєприпасів обладнуються блискавкозахисними пристроями.

Забороняється укладання боєприпасів на зберігання (навіть тимчасово) у об'єкти зберігання, які не обладнані блискавкозахисними пристроями.

У сховищах з боєприпасами електрична мережа прокладається в сталевих водогазопровідних трубах. Електричні світильники розміщуються над проходами на висоті не менше 2,5 м від підлоги.

Для живлення переносних світильників дозволяється використання акумуляторних батарей напругою не більше ніж 24 В, при цьому акумуляторні батареї та апарати керування розміщуються за межами сховищ на відстані не менше ніж 5 м від них у спеціальних металевих ящиках, що закриваються. Електричні мережі, які живлять переносні світильники, прокладаються на спеціальних підставках на відстані не менше ніж 0,5 м від ящиків з боєприпасами.

Після закінчення робіт електрична мережа відключається.

Використання електричного освітлення у сховищах з димними порохами забороняється.

У сховищах з боєприпасами, в місцях, де ведуться роботи з такими речовинами, шибки вікон виконуються з матового скла або зафарбовуються білою фарбою.

Боєприпаси не дозволяється залишати у місцях, куди потрапляють прямі сонячні промені.

У сховищах з боєприпасами проти воріт (дверей) влаштовуються робочі проходи завширшки не менше ніж 2 м, усередині сховища або вздовж однієї зі стін - робочі проходи завширшки не менше ніж 1,25 м, уздовж стін - оглядові проходи завширшки не менше ніж 0,8 м.

Висота штабелів ящиків з боєприпасами не має перевищувати висоти, встановленої відповідними нормативно-технічними документами.

Забороняється розміщувати будь-яке майно в проходах і залишати поверх штабелів боєприпаси, не укладені в ящики.

Дерев'яні стелажі, що встановлюються в сховищах з боєприпасами, та підкладки оброблюються вогнезахисними речовинами зі складанням відповідного акта.

У сховищах з димними порохами:

- у межах робочих проходів сховищ підлога повинна бути покрита прядив'яними (повстяними) матами або брезентом. Це забезпечує зменшення тертя, запобігає утворенню іскор та сприяє загальному зниженню ризику займання вибухонебезпечних речовин;

- усі елементи стелажів, призначених для зберігання порохів, повинні з'єднуватися між собою виключно за допомогою дерев'яних шипів і нагелів. Застосування металевих з'єднувальних виробів категорично забороняється, оскільки вони можуть спричинити утворення іскор при механічному впливі. Допускається використання металевих шурупів для з'єднання дощок, за умови, що вони утоплені в деревину на глибину 2–3 мм, а заглиблення ретельно зашпаровуються замазкою, яка не підтримує горіння;

- для виконання робіт у сховищах дозволяється використовувати лише інструмент та інвентар, виготовлені з безіскрових матеріалів (наприклад, бронза, латунь, дерево) або у вибухопожежобезпечному виконанні. Це стосується як ручного інструменту, так і допоміжного обладнання, що може контактувати з вибухонебезпечними речовинами;

- перебування у сховищах дозволяється лише у взутті, яке не створює ризику утворення іскор. Зокрема, допускається використання взуття на гумовій подошві, валянок, а також іншого взуття, що не має сталевих елементів на подошві — таких як цвяхи, підковки чи набійки;

- всередині сховищ транспортування димного пороху та виробів на його основі дозволяється виключно за допомогою спеціальних ручних тачок або візків. Вони повинні бути оснащені колесами на гумових шинах

і підшипниках, виготовлених з безіскрових матеріалів або у вибухопожежобезпечному виконанні. Використання іншого типу транспортного обладнання не допускається;

- забороняється застосування матеріалів на бітумній основі при облаштуванні покриттів штабелів, оскільки вони є горючими та можуть сприяти поширенню пожежі;

- новозбудовані навіси над сховищами повинні бути виконані з негорючих матеріалів. Існуючі дерев'яні конструкції навісів підлягають обов'язковій обробці вогнезахисними речовинами з підтвердженою ефективністю, відповідно до чинних нормативних вимог.

Димні порохи та вироби з них всередині сховищ дозволяється перевозити тільки на спеціальних ручних тачках або візках з колесами на гумових шинах і підшипниках, які виготовлені з безіскрових матеріалів або у відповідному вибухопожежобезпечному виконанні.

Забороняється використання матеріалів на бітумній основі у разі обладнання покриттів штабелів.

Знову споруджені навіси будуються з негорючих матеріалів. Дерев'яні конструкції існуючих навісів обробляються вогнезахисними речовинами.

Вимоги до стану пожежної безпеки цехів, майстерень, пунктів робіт з ракетами і боєприпасами

Пункти робіт з боєприпасами розміщуються в одноповерхових будинках (спорудах) не нижче II ступеня вогнестійкості (з легкоскидним покриттям).

Пункти робіт з боєприпасами обладнуються не менше ніж двома виходами назовні. Дільниці робіт з порохами забезпечуються виходами безпосередньо назовні. Від кожного робочого місця має бути вільний вихід, робочі місця розміщуються на відстані не більше 30 м від виходів.

У пунктах робіт з боєприпасами відстань між вісями двох паралельних виробничих потоків, на яких проводяться роботи з боєприпасами, має бути не менше 4 м, центральні проходи між обладнанням паралельних виробничих потоків - не менше 2 м, боковий прохід між стіною і обладнанням - не менше 1 м.

У пунктах робіт з боєприпасами місця, які розміщені у замкнутому просторі між виробничими потоками, а також між потоком і стіною та які не мають виходів назовні, обладнуються перехідними містками.

Приміщення, в яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами, ізолюються від інших приміщень протипожежними стінами та перекриттями 1 типу й обладнуються окремими виходами назовні. Для сполучення цих приміщень із суміжними приміщеннями цеху в стінах передбачаються отвори, які обладнуються металевими щитами з автоматичним зачиненням у разі виникнення пожежі.

У приміщеннях, у яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами, зарядами і виробами з них, п'єзоелектричними підривачами, засобами запалення, детонаторами, піротехнічними засобами тощо, електрична мережа прокладається в сталевих водогазопровідних трубах.

Забороняється розміщувати в літній період порохові заряди в гільзах або їх збірках ближче ніж за 1 м від внутрішнього контуру заземлення.

У приміщеннях, у яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами, зарядами і виробами з них, п'єзоелектричними підривачами, засобами запалення, вибухонебезпечними елементами протитанкових керованих реактивних снарядів, капсулями-детонаторами, піротехнічними засобами:

- робочі столи та підлога вкриваються струмопровідними матеріалами (лінолеумом, гумою тощо) з електричним опором не більше ніж 10^{-6} Ом $\times$ см. Підлога має бути без щілин;
- робочі місця обладнуються заземленими поручнями;
- для транспортування порохів та виробів із них використовується тара, виготовлена з безіскрових матеріалів або у відповідному вибухопожежобезпечному виконанні, що закривається кришками;
- стрічки стрічкових транспортерів виконуються із струмопровідних матеріалів. Застосування обладнання (верстатів), у якому (яких) використовуються ремінні передачі та фрикційні механізми з елементами, виготовленими зі струмопровідних матеріалів, забороняється;
- витяжні повітропроводи вентиляційних систем виконуються зі струмопровідних матеріалів й заземлюються;
- особи, які працюють, повинні бути у взутті з підошвою, виконаною із струмопровідного матеріалу. Проведення робіт в одязі, який легко електризується, у взутті, що має на підошві сталеві цвяхи, підковки, набійки, забороняється.

Металеві конструкції обладнання, на якому проводяться роботи з боєприпасами, а також покриття столів, на яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами, зарядами і виробами з них, п'єзоелектричними підривачами, засобами запалення, капсулями-детонаторами, піротехнічними засобами тощо, заземлюються. Заземлення виконується мідними шинами (трубками), пластинами або сітками.

Робота на обладнанні (столах), не опорядженому (не опоряджених) заземлювальними пристроями, а також у разі несправних заземлювальних пристроїв забороняється.

Опалення пунктів робіт з боєприпасами має бути водяним. Нагрівальні прилади систем опалення повинні мати гладкі поверхні.

Столи, на яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами у відкритому вигляді, обладнуються швидкодіючими модульними автоматичними установками пожежогасіння.

Запас боєприпасів на робочому місці не має перевищувати потреби, встановленої технологічними нормами.

Перелік боєприпасів, які дозволяється залишати після закінчення робочого дня та які необхідні згідно з технологічним процесом для забезпечення початку роботи, визначається відповідними нормативно-технічними документами.

Витратні матеріали (фарби, мастила, тара, посуд, ганчір'я тощо) зберігаються у витратних коморах, розташованих на відстані не менше 40 м від пунктів робіт з боєприпасами, з дотриманням правил спільного зберігання матеріалів. Кількість матеріалів у витратних коморах не має перевищувати тримісної потреби.

Інструменти та пристосування зберігаються в цехових коморах. Забороняється зберігання витратних матеріалів у цехових коморах.

Під час роботи з порохами для уловлювання порохових зерен і пилу в місцях можливого їх збирання під конвеєрами, верстатами та іншим обладнанням встановлюються деки з водою.

Порох, просипаний на підлогу, невідкладно прибирається. У разі просипання на підлогу димного пороху підлога негайно прибирається вологим ганчір'ям. Зібраний порох зсипається у спеціальну заповнену водою ємність з кришкою. Після закінчення робочого дня цей порох передається для знищення.

Мішки та обгортувальний папір, які звільнилися від зарядів, ретельно очищуються від залишків зерен пороху.

Забороняється вивозити неперевірені мішки та обгортувальний папір з пункту робіт з боєприпасами.

Для роботи з димними і нітроцелюлозними порохами, що знаходяться у відкритому вигляді, використовуються інструмент, лійки та кружки, виготовлені з безіскрових матеріалів або у відповідному вибухопожежобезпечному виконанні.

У пунктах робіт встановлюються строки та порядок прибирання приміщень й обладнання.

Здійснюється прибирання:

- приміщень, у яких проводяться роботи з боєприпасами, - не менше одного разу на місяць;
- приміщень, у яких проводяться роботи з димними і нітроцелюлозними порохами і зарядами з них, обладнання, підвіконь, труб та радіаторів опалення, інвентарю - не менше одного разу на тиждень;
- робочих місць - перед обідньою перервою та перед закінченням робочого дня, вологе прибирання підлоги й обладнання - наприкінці робочої зміни;
- верстатів для утрясання зарядів, запресування картонних виробів і патрунування пострілів - не менше двох разів на день.

Забороняється чищення на верстатах боєприпасів в остаточно спорядженому вигляді, з трасерами, кумулятивних боєприпасів - з головними підривачами. Чищення пострілів патронного заряджання металевими щітками дозволяється тільки в разі надійного водяного охолодження їх поверхні.

Забороняється під час чищення зовнішніх поверхонь корпусів ракет, пострілів, мін, гранат та підривачів (запалів, запалювальних трубок) нагрівати їх вище встановленої відповідними нормативно-технічними документами температури.

Вимоги пожежної безпеки під час продажу боєприпасів та піротехнічних виробів:

– для зберігання боєприпасів та піротехнічних виробів слід передбачати не менше двох металевих шаф (одна для зберігання пороху, друга - для капсулів та споряджених набоїв), розміщуваних у приміщеннях, відгороджених протипожежними перегородками 1-го типу та перекриттями 3-го типу. Розміщення комірок (шаф) у підвальному приміщенні не допускається. Забороняється сумісне зберігання пороху з капсулями або спорядженими набоями;

– порох можна викладати на прилавок разом із капсулями й набоями лише для продажу покупцеві;

– порох повинен продаватися лише в заводській упаковці. Розкривати ящики з боєприпасами слід за межами складських приміщень;

– безпосередньо у будинках крамниць дозволяється зберігати лише по одному ящику димного та бездимного пороху (по 50 кг) та до 15 тисяч споряджених набоїв. Заготівельним конторам дозволяється зберігати до 200 кг пороху.

Торговельні підприємства для продажу ЛЗР, ГР та горючих газів (балонів з газами), фарб, розчинників, інших пожежонебезпечних товарів побутової хімії та піротехнічних виробів розміщувати в будинках іншого призначення не допускається.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонов А. В., Боровіков В. О., Орел В. П., Жартовський В. М., Ковалишин В. В. Вогнегасні речовини. Київ, 2004. 171 с.
2. Богуслаєв В. А., Качан А. Я., Калініна Н. Є. Авіаційно-космічні матеріали та технології. *Довідник*. Запоріжжя: ВАТ «Мотор Січ», 2009. 351 с.
3. Борзяк П. Г., Непійко С. А. Властивості та застосування дисперсних порошків. *Зб. наук. праць АН України*. Київ, 1990. С. 4–22.
4. Ващенко В. А., Котельніков Д. І., Лега Ю. Г., Краснов Д. М., Яценко І. В., Кириченко О. В. Теплові процеси при електронній обробці оптичних матеріалів і експлуатації виробів на їх основі. *Монографія*. Київ: Наукова думка, 2006. 368 с.
5. Ващенко В. А. Теоретичні основи теплотехніки. *Курс лекцій*. Черкаси: ЧДТУ, 2003. 80 с.
6. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Лега Ю. Г., Заїка П. І., Яценко І. В., Цибулін В. В. Процеси горіння металізованих конденсованих систем. *Монографія*. Київ: Наукова думка, 2008. 745 с.
7. Ващенко В. А., Яценко І. В., Заїка П. І. Математичне моделювання горіння сумішевих твердих палив. *Вісник ЧДТУ*. 2002, № 4. С. 91–97.
8. Ващенко В. А., Заїка П. І., Краснов Д. М., Стащенко С. І., Кикоть Ю. І. Термодинамічні основи прогнозування меж горіння металізованих конденсованих систем. *Вісник Сумського державного університету*. 1999. № 2(13). С. 89–98.
9. Ващенко В. А. Оптимізація впливу зовнішніх дій на процеси взаємодії хвилі горіння з металізованими конденсованими системами // *Вісті АІНУ*, 1995. – № 1. – с. 31 – 39.

10. Ващенко В. А. Проектування оптимальних технологічних режимів взаємодії хвиль горіння з металізованими конденсованими системами // Вісті АІНУ, 1995. – № 2. – с. 41 – 48.

11. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Залежності швидкості горіння піротехнічних нітратних систем від співвідношення компонентів, знаходження концентраційних меж горіння в умовах підвищених швидкостей обдуву потоком повітря. *Вісник Приазовського державного технічного університету*. 2008. Вип. 18. С. 257–261.

12. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Експериментальні дослідження різних режимів горіння піротехнічних нітратних систем в умовах надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2008. № 2(18). С. 102–109.

13. Ващенко В. А., Кириченко О. В., Акіньшин В. Д., Цибулін В. В., Яценко І. В. Обґрунтування умов підвищення ефективності застосування піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах надзвукового обдуву потоком повітря та вісесиметричного обертання. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2008. № 2 (19). С. 91–101.

14. Ващенко В. А., Заїка П. І., Сташенко С. І., Яценко І. В. Основні властивості компонентів системи магній + нітрат натрію в умовах горіння. Навчальний посібник / Під ред. д. т. н., проф. В. А. Ващенко. – Черкаси.: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля МВС України, 2003. – 189 с.

15. Діброва О. С., Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. *International Scientific Journal «Intenauka»*. 2020. № 5/5799.

16. Діброва О. С., Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку

піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій. *International Scientific Journal «Intenauka»*. 2020. № 5/5798.

17. Ващенко В. А., Вітько М. М., Кириченко О. В., Цибулін В. В. Температура і склад продуктів горіння системи алюміній + нітрат натрію // Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна та техногенна безпека”. – Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2005. – с. 222 – 223.

18. ДСТУ EN 16256-2015 Вироби піротехнічні. Сценічні піротехнічні вироби.

19. ДСТУ 4105 - 2002. Вироби піротехнічні побутові. Загальні вимоги безпеки. Затверджено наказом Держстандарту України від 12.06.2002 р. № 356.

20. ДСТУ 4316 - 2004. Вироби піротехнічні побутового призначення. Вимоги щодо пожежної безпеки і методи випробувань. Затверджено наказом Держстандарту України від 05.07.2004 р. № 130.

21. ДСТУ EN 15947-2:2021. Піротехнічні вироби. Феєрверки класів F1, F2 та F3.

22. ДСТУ 8829:2019. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація. Чинний від 2020.01.01. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 146 с.

23. ДСТУ 8828:2019. Пожежна безпека. Загальні положення. Чинний від 2020.01.01. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 132 с.

24. ДСТУ 8647:2016 Надійність техніки. Оцінювання та прогнозування надійності за результатами випробувань і/або експлуатації в умовах малої кількості відмов.

25. ДСТУ EN 615:2017 Протипожежний захист. Вогнегасні речовини. Вимоги до вогнегасних порошків (крім порошків для гасіння пожеж класу D) (EN 615:2009, IDT).

26. Діброва О. С. Дисертація. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей: дис. Харків: Національний університет цивільного захисту України, 2020. 246 с.
27. Звіт про науково-дослідну роботу. Дослідження тенденцій і закономірностей динаміки основних показників статистики пожеж в Україні за територіальним принципом. Київ: УкрНДІЦЗ, 2018. 756 с.
28. Золотко А. Н., Ушакова Н. А., Демірова М. В. Гетерогене спалахування одиночної частки з паралельними хімічними реакціями на її поверхні. *Фізика аеродисперсних систем*. 2010. Вип. 47. С. 91–100.
29. Калинчак В. В., Черненко А. С., Рачинський Б. Е. Особливості взаємовпливу високотемпературних процесів окислення та випаровування частинок летких металів. *Фізика аеродисперсних систем*. 2008. Вип. 45. С. 10–19.
30. Закон України «Про внесення змін до деяких законів України щодо використання та обігу піротехнічних виробів» від 11 квітня 2023 року. № 3039-IX.
31. Заїка П. І. Основи горіння. Під ред. д. т. н., проф. В. А. Ващенко. Черкаси: ЧПБ, 2000. 84 с.
32. Калинчак В. В., Черненко А. С., Мойса А. А. Критичні та стійкі умови тепломасообміну хімічно активної частинки для реакції першого порядку. *Фізика аеродисперсних систем*. 2009. Вип. 46. С. 28–39.
33. Калинчак В. В., Черненко А. С. Високотемпературний теплообмін і стефановський рух на поверхні попередньо нагрітої металевої частинки в холодному повітрі. *Теплофізика високих температур*. 2009. Вип. 47. № 3. С. 438–445.
34. Калинчак В. В., Черненко А. С., Манюк С. А., Михалєв В. В. Займання, високотемпературне окислення та мимовільне згасання металевих частинок. *Фізика аеродисперсних систем*. 2011. Вип. 48. С. 69–81.

35. Кириченко О. В., Цыбулин В. В., Ващенко В. А., Заика П. И. Теоретические исследования процесса горения металлизированных конденсированных систем в условиях встречного обдува потоком воздуха и осесимметричного вращения // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2003. – № 4. – с. 126 – 132.

36. Кириченко О. В. Математичне моделювання процесу нагріву металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту. *Науковий вісник УкрНДІЦЗ*. 2013. № 1(27). С. 173–186.

37. Кириченко Є., Ковалишин В., Дядюшенко О., Томенко М. Результати досліджень впливу дисперсності порошків магнію на час згоряння їх частинок в процесі термічного розкладання оксидів металів. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2021. С.103–105.

38. Кириченко Є., Берещук В., Кириченко О. Дослідження впливу зовнішніх термічних дій на пожежну безпеку піротехнічних виробів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2021. С. 179–180.

39. Кириченко Є. Дослідження процесів зовнішніх термоударних дій на піротехнічні металооксидні вироби в умовах пострілу та польоту. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*. 2021. Том 5. № 2, С. 37–51.

40. Кириченко Є., Гвоздь В., Ващенко В., Кириченко О., Дядюшенко О., Мельник В. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на температуру займання та час згоряння частинок

магнію та алюмінію в продуктах розкладання оксидів металів. *Цивільний захист та пожежна безпека*. 2021. № 2(12). С. 111–121.

41. Кириченко Є. П., Ковалишин, В. В., Гвоздь, В. М., Ващенко, В. А., Колінько, С. О., Цибулін, В. В. Дослідження механізму та розробка моделі розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей металеве пальне + оксид металу при зовнішніх термічних діях. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2021. № 4. С. 68–82.

42. Кириченко Є. П. Методика визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на піротехнічні металооксидні вироби в умовах експлуатації. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2022. № 2. С. 53–63.

43. Кириченко Є., Ковалишин В. Дослідження процесу нагрівання частин металевих корпусів піротехнічних виробів. *Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій. Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції*. Черкаси, 2022. С.134–135.

44. Кириченко Є. Дослідження процесів займання та розвитку горіння двокомпонентних піротехнічних сумішей з порошків магнію, алюмінію та оксидів металів при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках. *Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація*. 2022. Том 6. № 1. С. 29–42.

45. Кириченко О. В. Зниження пожежної небезпеки піротехнічних нітратовмісних виробів під час їх застосування. Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук. – Київ: УкрНДІПБ МНС України, 2008. – 20 с.

46. Кириченко О. В. Математичне моделювання процесу нагріву металевих корпусів піротехнічних виробів в умовах пострілу та польоту. *Науковий вісник УкрНДІЦЗ*. 2013. № 1(27). С. 173–186.

47. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тупицький В. М. Швидкість та межі горіння піротехнічних нітратно-магнієвих сумішей в

умовах зовнішніх термовпливів. *Проблеми пожежної безпеки*. Харків. 2013. № 34. С. 73–95.

48. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Тупицький В. М. Керована база даних по часам згорання частинок металевих палих в продуктах термічного розкладання піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Матеріали 14 Всеукраїнської науково-практичної конференції рятувальників*. Київ: Інститут державного управління у сфері цивільного захисту МНС України, 2012. С. 213–216.

49. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Тищенко Є. О., Цибулін В. В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2018. № 2. С. 5–11.

50. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Барановський О. С., Цибулін В. В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках. *Наука та виробництво: міжвузівський тематичний збірник наукових праць*. 2018. Вип. 19. С. 323–332.

51. Кириченко О. В., Діброва О. С., Мотрічук Р. Б., Ващенко В. А., Колінько С. О. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієво-магнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив. *Науковий вісник “Цивільний захист та пожежна безпека”*. 2019. № 2 (8). С. 81–85.

52. Кириченко О. В., Мотрічук Р. Б., Діброва О. С., Мельник В. П., Ващенко В. А., Бутенко Т. І. Дослідження спалахування та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних речовин при зовнішніх термічних впливах. *Проблеми пожежної безпеки*. 2020. № 47. С. 50–59.

53. Кириченко О. В., Козяр Н. М., Школяр Є. В. Встановлення критичних параметрів зовнішніх термоударних впливів на поверхню

циліндричних металевих оболонок зарядів, що складаються з піротехнічних нітратно-металевих сумішей, у контексті їх практичного використання. *Ways of Science Development in Modern Crisis Conditions: Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Internet Conference*. Dnipro, 2023. P. 181-184.

54. Ковбаса В., Кириченко Є., Школяр Є., Хижняк А. Аналіз швидкостей горіння піротехнічних сумішей з урахуванням компонентів, таких, як металеві пальні, фторопласта та органічні добавки, за допомогою розробки експериментальних статистичних моделей і створення бази даних. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 120–122.

55. Козяр Н. М., Гончар С. В., Кириченко О. В., Єрошевич М. В. Підвищення надійності та пожежної безпеки культових споруд. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2020. С. 53–54.

56. Козяр Н., Кириченко О., Ващенко В., Кириченко Є., Ковбаса В., Колінько С., Томенко М. Запобігання пожежовибухонебезпечним займанням піротехнічних металізованих сумішей з добавками неорганічних речовин. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2022. Том 6 № 2 (2022), С. 15–26.

57. Козяр Н., Ковбаса В., Кириченко Є., Дядюшенко О., Георгієвський Д. Критичні значення параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах транспортування. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист: Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2023. С. 126 – 127.

58. Козяр Н.М. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металізованих сумішей з добавками органічних речовин. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 2/2023, С. 89–99.

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

60. Кириченко О. В. Залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання піротехнічних сумішей алюмінію з нітратовмісними окислювачами від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску // *Вісник Черкаського державного технологічного університету*, 2011. – № 1. – с. 119 – 124.

61. Кириченко О. В. Залежність вмісту неокисленого алюмінію в продуктах згорання піротехнічних нітратно-алюмінієвих сумішей від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску // *Науковий вісник УкрНДІПБ*, 2011. – № 1. – с. 76 – 85.

62. Кириченко О. В. Термодинамічні методи прогнозування пожежонебезпечних властивостей піротехнічних нітратно-магнієвих сумішей // *Пожежна безпека: теорія, практика. Збірник наукових праць*. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – с. 59 – 66.

63. Козяр Н. Запобігання передчасного пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних сумішей в умовах пострілу та польоту. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені*

Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація». Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля НУЦЗУ. 2023. Том 7 № 2 (2023), С. 133-151.

64. Козяр Н. М., Кириченко О. В., Ковбаса В. О., Кириченко Є. П., Ващенко В. А., Колінько С. О., Цибулін В. В. Закономірності впливу чинників на швидкість розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей на основі кисневмісних окиснювачів та металевих палив. *Вісник Черкаського державного технологічного університету.* Черкаси: ЧДТУ. 2023. № 1/2023, С. 72–81.

65. Козяр Н. М., Кириченко О.В., Ковбаса В.О., Дядюшенко О.О., Ващенко В.А., Колінько С.О. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів на піротехнічні вироби на основі нітратно-металевих сумішей в умовах їх зберігання та транспортування. *Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека.* Київ: ІДУтаНДЦЗ. 2023. № 2(16) 2023, С. 42–56.

66. Мотрічук Р. Б. Дисертація. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів: дис. Черкаси: Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 2020. 258 с.

67. Мотрічук Р. Б., Кириченко О. В., Ващенко В. А., Колінько С. О., Бутенко Т. І., Кириченко Є. П., Цибулін В. В. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на температуру та склад продуктів згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Вісник Черкаського державного технологічного університету.* 2020. № 4. С. 131–142.

68. Мотрічук Р. Б., Кириченко Є. П., Кириченко О. В. Результати досліджень температури на поверхнях зарядів піротехнічних спалахувачів різної геометричної форми (плоский та циліндричний шари), які піддаються

зовнішнім термічним впливам. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2020. С. 69–70.

69. Мотрічук Р. Б., Кириченко Є. П. Техногенна безпека Черкаської області. Аналіз. Дії. Результати. *Надзвичайні ситуації: безпека та захист. Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю*. Черкаси, 2020. С. 67–68.

70. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Туницький В. М. Термічне розкладання нітратовмісних окислювачів піротехнічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2011. – № 2. – с. 91 – 98.

71. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Туницький В. М. Високотемпературне окислення металічних палих в продуктах розкладання окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей в умовах зовнішнього нагріву // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2011. – № 3. – с. 101 – 112.

72. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Термічне розкладання добавок органічних речовин в піротехнічних сумішах в умовах зовнішніх термовпливів // Вісник ЧДТУ, 2011. – № 4. – с. 27 – 35.

73. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Тищенко С. О. Високотемпературне окислення магнію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішніх термовпливах // Вісник ЧДТУ, 2011. – № 3. – с. 21 – 29.

74. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Спалахування частинок алюмінію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву // Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – № 3. – с. 18 – 26.

75. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В. Високотемпературне окислення цирконію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішньому нагріві // Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – № 4. – с. 34 – 43.

76. Кириченко О. В., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Туницький В. М. Спалахування частинок цирконію в продуктах термічного розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву // Вісник ЧДТУ, 2011. – № 2. – с. 43 – 51.

77. Кириченко О. В., Акіншин В. Д., Ващенко В. А., Цибулін В. В., Туницький В. М. Спалахування частинок металічних палих в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішніх термовпливах // Матеріали І Міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна безпека: теорія і практика”, 7 жовтня 2011 р. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – с. 30 – 33.

78. Кириченко О. В. Створення бази даних по швидкостям та вибухонебезпечним режимам горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей. *Вісник ЧДТУ*. 2012. № 3. С. 88–90.

79. Кириченко О. В. Вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість і межі горіння піротехнічних нітратно-цирконієвих сумішей. *Науковий вісник УкрНДІПБ*. 2012. № 2(26). С. 104–110.

80. Ковалишин В. В., Марич В. М., Лозинський Р. Я. Проблеми гасіння магнію та його сплавів. *Пожежна безпека*. 2016. № 28. С. 58–63.

81. Ковалишин В. В., Марич В. М., Кирилів Я. Б. Дослідження хімічних речовин як складників вогнегасних порошків для гасіння легких металів. *Пожежна безпека*, 2016. № 29. С. 46–56

82. Ковалишин В. В., Марич В. М. Проблеми гасіння магнію та його сплавів. *Пожезна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2016.

83. Ковалишин В. В., Марич В. М. Дослідження насадок-заспокоювачів Для гасіння пожеж класу О. *Безпека життя і діяльність людини – освіта, наука, практика: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Рівне, 2019. С. 115–116.

84. Ковалишин В. В., Марич В. М., Войтович Т. М., Гусар Б. М. Використання екологічно прийнятних вогнегасних речовин. *Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи: Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2018. С. 42–43.

85. Козяр Н. М. Механізм дії та методологія розроблення рецептур порошкових вогнегасних засобів для гасіння пожеж класу А. *Пожезна безпека*. 2014. № 24. С. 79-84.

86. Методичні рекомендації «З організації і забезпечення пожежної безпеки у військових частинах (підрозділах), які залучені до виконання бойових завдань», розроблені службою пожежної безпеки Об'єднаного командного пункту об'єднаних сил у співпраці з Центром оперативних стандартів і методики підготовки Збройних Сил України (2019)..

87. Наказ Міністерства оборони України від 02 квітня 2019 року № 143 Про затвердження Правил забезпечення пожежної безпеки в системі Міністерства оборони України.

88. Козяр Н. М. Особливості вибухів та вибухопригнічення пилоповітряних сумішей. *Пожезна безпека*. 2016. № 29. - С. 57-65.

89. Невструєва А. В., Суровицька О. В., Ямків М. Я., Козяр Н. М. Застосування протидимових завіс в системі протипожежного захисту об'єктів. *Наука про цивільний захист як шлях становлення молодих вчених:*

Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції курсантів і студентів. Черкаси, 2020. С. 32 – 33.

90. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-титанових сумішей [Текст] : автореф. дис... к-та техн. наук: 21.06.02 / Діброва Олексій Сергійович; Національний університет цивільного захисту України. - Х., 2020. - 24 с.

91. Правила пожежної безпеки в Україні, затверджені наказом Міністерства внутрішніх справ України від 30 грудня 2014 року № 1417.

92. Технічний регламент піротехнічних виробів, затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 05.01.2021. № 8.

93. Фатєєв В. М., Таборов Л. І., Ємець О. Ю. Піротехніка. Нормативні акти України щодо діяльності в сфері піротехнічних виробів. Довідник. Київ: Аграр Медіа Груп, 201.

94. Фатєєв В. М., Приходько Ю. П., Таборов Л. І. Піротехніка. Київ, 2017. 456 с.

95. Шаршанов А. Я. Термодинаміка і теплопередача у пожежній справі. Практикум. Лабораторні роботи. Харків, 2007. 250 с.

96. Сон К. Е., Канг М. Ч., Ким К. Х. Дослідження та розробки застосування магнієвих сплавів в Південній Кореї. Ливарне виробництво. 2006. № 1. С. 8–10.

97. Черногор Л.Ф. Геофізичні ефекти та геологічні наслідки масових хімічних вибухів на військових скаладах. Геофізичний журнал. 2004. № 4.

98. Черногор Л.Ф. Геофізичні ефекти та екологічні наслідки пожежі та вибуху на військовій базі. Геофізичний журнал. 2004. Т. 26, № 6. С. 61—73.

99. Черногор Л.Ф. Екологічні наслідки масових хімічних вибухів при техногенній катастрофі. Гоекологія. 2006. № 6. С. 522—535.

100. Черногор Л.Ф. Вибухи боєприпасів на військових базах — джерело екологічних катастроф в Україні. Екологія і ресурси. 2004. № 10. С. 55—67.

101. Черногор Л.Ф. Фізика та екологія катастроф: Монографія. — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. 556 с.

102. Черногор Л.Ф. Геоекологічні наслідки вибуху складу боєприпасів. Геоекологія. 2008. № 4. С. 359—369.

Наукове видання

***Державна служба України з надзвичайних ситуацій
Національний університет цивільного захисту України
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля***

***О. В. Кириченко, Н. М. Козяр, , В. А. Ващенко, М. А. Куценко,
Є. В. Школяр, О. О. Дядюшенко, О. С. Діброва, М. Г. Томенко,
Л. В. Маладика***

***ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ
ПІРОТЕХНІЧНИХ ВИРОБІВ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ
СИТУАЦІЙ ТА ВІЙСЬКОВИХ ДІЙ***

Під редакцією д.т.н., професора О. В. Кириченко

(українською мовою)

В авторській редакції

Підписано до друку 20.12.2023
Формат 60x84/16. Ум.друк.арк. 12,7.
Обл. вид. арк. 21,8. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman
Тираж 300 пр. Зам. 78

Видавець ФОП Пономаренко Р.В.
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців
Серія ДК № 3863 від 19.08.2010 р.
18000, Україна, м. Черкаси, вул. Смілянська, 120/1,
тел./факс: (0472) 63-69-15, 50-30-03
e-mail: druk_r@ukr.net
www.everest.ck.ua

Віддруковано і виготовлено
в друкарні ФОП Пономаренко Р.В.,
18000, Україна, м. Черкаси, вул. Смілянська, 120/1,
тел./факс: (0472) 63-69-15, 50-30-03