

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ

Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля

Національного університету цивільного захисту України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

Мотрічук Роман Борисович

УДК 614.841:536.46

ДИСЕРТАЦІЯ

**ПІДВИЩЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ
СПАЛАХУВАЧІВ НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ З ПОРОШКІВ
АЛЮМІНІЄВО-МАГНІЄВИХ СПЛАВІВ ТА НІТРАТОВМІСНИХ
ОКИСНЮВАЧІВ**

Спеціальність 261 – пожежна безпека

Галузь знань 26 - цивільна безпека

Подается на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на

джерело _____ Р. Б. Мотрічук

Науковий керівник:

Кириченко Оксана В'ячеславівна,
доктор технічних наук, професор

Черкаси - 2021

АНОТАЦІЯ

Мотрічук Р. Б. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 261 «Пожежна безпека». – Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, Черкаси, 2020.

Зміст анотації.

Актуальність теми. В процесі горіння багатокомпонентних піротехнічних сумішей, якими споряджаються вироби різного призначення (освітлювальні патрони та артснаряди, фотоосвітлювальні авіабомби, сигнальні снаряди та інші), що застосовуються у народному господарстві та військовій техніці, широко використовуються піротехнічні спалахувачі (далі ПС). Розглядувані вироби в процесі обігу (зберігання, транспортування та застосування) можуть піддаватись інтенсивними зовнішнім термічним діям в різних екстремальних ситуаціях (наприклад, при пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються випроби, в умовах їх транспортування при загорянні близько розташованих об'єктів, а також в умовах пострілу та польоту виробів при їх запусках тощо), що призводить до передчасного спрацьовування зарядів ПС та пожежонебезпечних руйнувань виробів, займання навколишніх об'єктів, людських жертв, та наносить значні матеріальні збитки.

Тому практичне значення мають методи попередження виникнення вимушених пожежонебезпечних руйнувань виробів з ПС у випадку впливу зовнішніх термічних дій.

Для розробки таких методів необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагрівання, загорання

та розвитку горіння ущільнених сумішей, що складають основу ПС, з визначенням їх вибухонебезпечних режимів протікання при різних зовнішніх умовах. В наш час такі дослідження для розглядуваних ПС відсутні.

Мета та завдання досліджень. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей впливу технологічних параметрів піротехнічних спалахувачів (температури нагріву та зовнішнього тиску) та зовнішніх умов термічної дії на них (співвідношення та дисперсність компонентів), що дозволяють створювати пожежобезпечні піротехнічні вироби на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні наукові та прикладні завдання.

1. Виконати аналіз зовнішніх термодій на зразки ПС та встановити можливі шляхи підвищення їх пожежної безпеки в цих умовах.
2. Дослідити процеси розподілу температури по товщині зарядів ПС, а також визначити кінетичні характеристики процесів термічного розкладання окиснювача та високотемпературного окиснення та займання частинок АМС в продуктах розкладання в умовах зовнішнього нагріву.
3. Теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зразків ПС, встановити механізм їх горіння, розробити математичну модель процесу розвитку горіння при зовнішніх термодіях, що базується на даних термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згорання, для визначення значень технологічних параметрів їх зразків та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів горіння.
4. Провести експериментальні дослідження для визначення комплексного впливу співвідношення та дисперсності компонентів, складу, температури та тиску навколишнього середовища на температуру займання та часу згорання частинок АМС у газоподібних продуктах термічного розкладання

нітратовмісних окиснювачів, а також швидкостей та вибухонебезпечних режимів горіння ПС.

Об'єкт дослідження: процеси нагрівання та займання піротехнічних спалахувачів при зовнішніх термічних діях та розвитку їх горіння з врахуванням впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку виробів.

Предмет дослідження: умови виникнення критичних режимів термічної дії на зразки піротехнічних спалахувачів, що призводять до їх загоряння та пожежонебезпечного руйнування виробів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному.

1. Вперше:

- встановлено закономірності впливу технологічних параметрів ПС (співвідношення компонентів, дисперсності порошку АМС, природи нітратовмісного окиснювача) на критичні значення параметрів зовнішніх термічних дій (зовнішнього теплового потоку, часу його впливу), контроль яких дозволяє попереджати передчасне займання ПС та пожежонебезпечне руйнування виробів;
- встановлено залежності основних характеристик процесів загоряння та розвитку горіння ПС (температури займання та часу горіння частинок порошка АМС в продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача, швидкості горіння сумішей) від середнього розміру частинок порошка АМС, відносного вмісту кисню у продуктах розкладання, коефіцієнта надлишку окиснювача та температури нагріву та зовнішнього тиску, що дозволяє шляхом регулювання технологічних параметрів запобігати передчасному займанню ПС, а також нестійкому та вибухонебезпечному розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних дій;
- встановлено закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача у ПС на температуру їх продуктів згоряння та вміст у них високотемпературного конденсату, що дозволяє контролювати їх критичні

значення у технологічних процесах виготовлення ПС, і тим самим забезпечувати пожежовибухобезпечні властивості виробів.

2. Уточнено, отримали подальший розвиток:

- математичні моделі зовнішнього термічного впливу на зразки ПС, які враховують температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей, а також їх геометричну форму (плоскі та циліндричні шари), що дозволяє більш точно визначати критичні параметри зовнішніх термовпливів, та тим самим запобігати розвитку пожежовибухонебезпечного стану сумішей;
- математична модель процесу горіння ущільнених двокомпонентних сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, яка враховує: температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей; кінетичні характеристики термічного розкладання окиснювача та високотемпературного окиснення порошку АМС у його розплаві; термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згоряння сумішей, що дозволяє більш точно визначати вплив технологічних чинників на швидкість розвитку процесу горіння сумішей та запобігати нестійкому та вибухонебезпечному його розвитку.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці та впровадженні:

- методу визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів ПС, перевищення яких призводить до їх передчасного займання та пожежонебезпечного руйнування виробів;
- засобів контролю та технологічних рекомендацій, що використовуються в організаціях та на підприємствах України для зниження вірогідності пожежонебезпечних руйнувань виробів з ПС при зберіганні та транспортуванні з урахуванням впливу зовнішнього нагріву, а також зменшення кількості передчасних вибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах термоударних впливів при їх запусках;

- в освітньому процесі Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України.

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

У **першому розділі** проаналізовано випадки пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів з ПС в умовах їх зберігання, транспортування та застосування, які відбулись в Україні та в усьому світі протягом останніх років. Показано, що зовнішні термічні впливи на заряди ПС призводять до вибухонебезпечного розвитку процесу їх горіння та пожежонебезпечних руйнувань виробів, що супроводжуються, як правило, виникненням та розповсюдженням пожеж на навколишніх об'єктах.

Тому основними питаннями у підвищенні пожежної безпеки ПС при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні в умовах зовнішніх термічних впливів є попередження можливих пожежобезпечних руйнувань виробів. Для цього необхідно мати науково обґрунтовані методи визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів ПС, перевищення яких призводить до передчасного спрацьовування зарядів ПС, розвитку їх вибухового горіння в умовах зростання температури нагріву та зовнішнього тиску, що призводять до пожежонебезпечним руйнуванням виробів.

Зазначені методи повинні ґрунтуватися на результатах теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагріву, займання та розвитку горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів з врахуванням впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Однак, в наш час для розглядуваних ПС результати цих досліджень обмежені, а по деяким напрямкам відсутні.

На основі виконаного аналізу стану питання з пожежної безпеки виробів з ПС з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій було сформульовано мету, визначено задачі та методи досліджень.

У **другому розділі** наведено загальну методику проведення досліджень з підвищення пожежної безпеки ПС в умовах зовнішніх термічних впливів. Надані характеристики зразків з ущільнених двокомпонентних сумішей з порошків АМС та нітратовмісного окиснювача, які виготовлялись стандартними методами ущільнюючого формування, головним чином пресуванням. Для проведення досліджень використовувались відомі методи фізико-хімічного аналізу, методи математичного та статистичного моделювання, чисельно-аналітичні методи рішення диференціальних рівнянь тепло- та масо-переносу, рівнянь хімічної кінетики, а також методи математичної статистики з використанням стандартних пакетів прикладних програм. Для моделювання впливу зовнішніх термічних дій на ПС та різних зовнішніх чинників на процес їх згоряння та розвитку горіння використовувалось стандартне піротехнічне обладнання.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень температури на поверхнях зарядів ПС різної геометричної форми (плоский та циліндричний шари), які піддаються зовнішнім термічним впливам. В основу теплових розрахунків покладено комплекс нелінійних нестационарних математичних моделей, які уточнювались шляхом врахування форми, розмірів та температурних залежностей теплофізичних характеристик ПС (об'ємної теплоємності $C_V(T) = C_{V0} \cdot T^\nu$ та коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu$, де C_V , λ_0 , ν – емпіричні константи). Як пожежовибухонебезпечні термічні впливи на поверхню зарядів ПС приймалися дії, що мають критичні значення теплових потоків від зовнішніх джерел тепла та часів їх дії, при яких розрахункова температура поверхні зарядів T_n задовольняє умові: $T_n > T_z$, де T_z – температура, при якій починається процес екзотермічного окиснення частинок порошку АМС у газоподібних продуктах термічного

розкладання окиснювача (температура займання). За допомогою термодинамічних розрахунків були визначені залежності температури та складу продуктів згоряння сумішей, включаючи вміст високотемпературного конденсату, від технологічних параметрів та тиску зовнішнього середовища. Далі на основі проведених експериментальних досліджень встановлено механізм та розроблено модель горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, яка, на відміну від існуючих моделей, враховує нові кінетичні рівняння термічного розкладання окиснювача у суміші з порошком АМС та високотемпературного окиснення, спалахування та горіння його частинок у продуктах розкладання, а також залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату. В результаті проведених розрахунків були встановлені критичні діапазони зміни швидкості горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для рівних значень їх технологічних параметрів, перевищення яких призводить до різкого прискорення процесу горіння сумішей та передчасного вибухонебезпечного руйнування виробів.

У **четвертому розділі** в результаті проведених експериментальних досліджень встановлено нові кінетичні закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) у суміші з порошком АМС. Вперше встановлено закономірності впливу на температуру займання та час горіння частинок порошку АМС наступних параметрів: середнього розміру частинок порошку металевого пального, відносного вмісту кисню та зовнішнього тиску. На основі проведених експериментальних досліджень процесу горіння ПС вперше встановлено закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість розвитку горіння сумішей для різних діапазонів зміни їх технологічних параметрів. По отриманим даним були розроблені нові експериментально-статистичні моделі, які дозволяють формувати базу

даних по критичним значенням технологічних параметрів в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків, перевищення яких призводить до швидкого займання та горіння зразків ПС, що веде до вимушеного пожежонебезпечного спрацьовування виробів.

У **п'ятому розділі** представлено розроблений науково-обґрунтований метод формування бази даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів ПС, перевищення яких призводить до передчасного вибухонебезпечного їх спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування виробів. Вказаний метод знайшов практичне використання та впровадження на підприємствах та в організаціях України, а також в ВНЗ.

Ключові слова: пожежна безпека, піротехнічні суміші, процеси теплопровідності хімічної кінетики, спалахування та горіння.

SUMMARY

Motrichuk R. B. Improving the Fire Safety Of Pyrotechnic Flammators Based on Mixtures of Aluminum & Magnesium Powder Alloys and Nitrate-Containing Oxidizers. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on the specialty 261 «Fire Safety». – Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chornobyl Heroes of the National University of Civil Defence of Ukraine, Cherkasy, 2020.

Summary content.

Actuality of the topic. Pyrotechnic igniters are widely used to organize the process of combustion of multicomponent pyrotechnic mixtures, which are equipped with products for various purposes (lighting cartridges and artillery shells, photolight bombs, signal shells, etc.) used in the national economy and military equipment. In this case, the considered products in the process of

circulation (storage, transportation and use) can be subjected to intense external thermal effects in various extreme situations (for example, in a fire in warehouses where tests are stored, in the conditions of their transportation during ignition of nearby objects, and also in the conditions of firing and flight of products during their launches, etc.), which leads to premature operation of charges of pyrotechnic igniters and flammable destruction of products, ignition of surrounding objects, human casualties, and causes significant material damage.

Therefore, methods of preventing forced fire-hazardous destruction pyrotechnic igniters in the event of external thermal action are of practical importance.

To develop such methods, it is necessary to have the results of theoretical and experimental studies of the processes of external heating, ignition and combustion development of compacted mixtures that form the basis of aircraft, with the definition of their explosive modes under different external conditions. At present, such studies are not available for the considered aircraft.

The purpose and objectives of research. The purpose of the work is to establish the laws of influence of technological parameters of pyrotechnic igniters (heating temperature and external pressure) and external conditions of thermal action on them (ratio and dispersion of components), which allow to create fire-safe pyrotechnic products based on them.

To achieve this goal it was necessary to solve the following basic scientific and applied problems.

1. To perform an analysis of external thermal actions on the samples of pyrotechnic igniters and to identify possible ways to improve their fire safety in these conditions.
2. To investigate the processes of temperature distribution over the thickness of the charges of pyrotechnic igniters, as well as to determine the kinetic characteristics of processes of thermal decomposition of the oxidant and high-

temperature oxidation and ignition of aluminum and magnesium alloys in decomposition products under external heating.

3. To generalize theoretically physical and chemical parameters of combustion zones of pyrotechnic igniters, to establish the mechanism of their combustion, to develop a mathematical model of combustion development at external thermal influence, based on thermodynamic calculations of temperature and composition of combustion products, to determine the values of technological parameters of their samples and external conditions, the excess of which leads to unstable, explosive combustion regimes.

4. To conduct experimental studies to determine the complex effect of the ratio and dispersion of components, composition, temperature and ambient pressure on the ignition temperature and combustion time of aluminum & magnesium powder particles in gaseous products of thermal decomposition of nitrate-containing oxidants, as well as speeds and explosive combustion modes.

Object of research: processes of heating and ignition of pyrotechnic igniters at external thermal influences and development of their combustion taking into account influence of technological parameters on fire safety of products.

Subject of research: conditions of occurrence of critical modes of thermal influence on samples of pyrotechnic igniters, which lead to their ignition and flammable destruction of products.

The scientific novelty of the results is as follows.

1. For the first time:
 - regularities of the influence of technological parameters of pyrotechnic igniters (ratio of components, dispersion of powder of aluminum-magnesium alloys, nature of nitrate-containing oxidizer) on critical values of parameters of external thermal actions (external heat flow, time of its influence) are established. Their control allows to prevent premature ignition of pyrotechnic igniters and flammable destruction of products;

- dependences of the main characteristics of ignition processes and combustion development of pyrotechnic igniters (ignition temperature and burning time of aluminum and magnesium alloy powder particles in nitrate-containing oxidant decomposition products, combustion rate of mixtures) on the average particle size of aluminum and magnesium alloy powder, the coefficient of excess oxidant and heating temperature and external pressure, which allows by adjusting the technological parameters to prevent premature ignition of pyrotechnic igniters, as well as unstable and explosive development of their combustion in the conditions of external thermal actions are established;
- regularities of the influence of the oxidant excess coefficient in pyrotechnic igniters on the temperature of their combustion products and the content of high-temperature condensate, which allows to control their critical values in the technological processes of manufacturing pyrotechnic igniters, and thus ensure fire and explosion properties of products.

2. Further development received:

- mathematical models of external thermal influence on samples of pyrotechnic igniters, which take into account temperature dependences of thermophysical properties of mixtures, as well as their geometric shape (flat and cylindrical layers), which allows to more accurately determine critical parameters of external thermal influences.;
- mathematical model of the combustion process of compacted two-component mixtures of powders of aluminum and magnesium alloys and nitrate-containing oxidants, which takes into account: temperature dependences of thermophysical properties of mixtures; kinetic characteristics of thermal decomposition of oxidant and high-temperature oxidation of aluminum and magnesium alloy powder in its melt; thermodynamic calculations of temperature and composition of combustion products of mixtures, which allows to more accurately determine the influence of technological factors on the rate of

development of the combustion process of mixtures and to prevent unstable and explosive development.

Practical significance of the results. The practical significance of the obtained results lies in the development and implementation:

- method of determining the critical values of the parameters of external thermal influences and technological parameters of the charges of pyrotechnic igniters, the excess of which leads to their premature ignition and flammable destruction of products;
- means of control and technological recommendations used in the institutions of Ukraine to reduce the likelihood of flammable destruction of pyrotechnic igniters products during storage and transportation, taking into account the effects of external heating, as well as reducing the number of premature explosive destruction of products under thermal impacts during their launches;
- in the educational process of Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chernobyl Heroes of the National University of Civil Defence of Ukraine.

In the **introduction** the urgency of the topic of work is substantiated, the purpose, tasks of research are formulated, the scientific novelty and practical value of the received results is stated, the personal contribution of the applicant and approbation of results of dissertation research is shown..

The **first chapter** analyzes the cases of fire and explosion destruction of pyrotechnic products from pyrotechnic igniters in terms of their storage, transportation and use, which have occurred in Ukraine and around the world in recent years. It is shown that external thermal influences on the charges of pyrotechnic igniters lead to explosive development of their combustion process and flammable destruction of products, which are usually accompanied by the occurrence and spread of fires in the surrounding areas.

Therefore, the main issues in improving the fire safety of pyrotechnic igniters during storage, transportation and use in external thermal conditions is the prevention of possible fire-safe destruction of products. To do this, it is

necessary to have scientifically sound methods for determining the critical values of the parameters of external thermal influences and technological parameters of pyrotechnic igniters, exceeding which leads to premature operation of pyrotechnic igniters, their explosive combustion in conditions of rising heating temperature and external pressure.

These methods should be based on the results of theoretical and experimental studies of external heating, ignition and development of combustion of compacted mixtures of powders of aluminum and magnesium alloys and nitrate-containing oxidants, taking into account the effects of elevated heating temperatures and external pressures. However, nowadays for the considered pyrotechnic igniters the results of these researches are limited, and in some directions are absent.

On the basis of the performed analysis of a condition of a question on fire safety of products from pyrotechnic igniters taking into account influence of external thermal actions the purpose was formulated, tasks and methods of researches were defined.

The **second chapter** presents a general method of conducting research to improve the fire safety of pyrotechnic igniters under external thermal influences. The characteristics of samples of compacted two-component mixtures of powders of aluminum and magnesium alloys and nitrate-containing oxidant, which were made by standard methods of compaction molding, mainly by pressing, are given. Known methods of physical and chemical analysis, methods of mathematical and statistical modeling, numerical and analytical methods for solving differential heat and mass transfer equations, chemical kinetics equations, as well as methods of mathematical statistics using standard software packages were used for research. Standard pyrotechnic equipment was used to model the effect of external thermal actions on pyrotechnic igniters and various external factors on the process of their combustion and the development of combustion.

The **third chapter** presents the results of temperature studies on the charge surfaces of pyrotechnic igniters of different geometric shapes (flat and cylindrical

layers), which are exposed to external thermal influences. The thermal calculations are based on a set of nonlinear nonstationary mathematical models, which were refined by taking into account the shape, size and temperature dependences of the thermophysical characteristics of pyrotechnic igniters (volumetric heat capacity). $C_V(T) = C_{V0} \cdot T^\nu$ and thermal conductivity $\lambda(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu$, де C_V , λ_0 , ν – empirical constants). As fire-explosive thermal effects on the surface of the aircraft charges were taken actions that have critical values of heat fluxes from external heat sources and the times of their action, at which the calculated surface temperature of the charges T_n satisfies the condition: $T_n > T_3$, де T_3 – the temperature at which the process of exothermic oxidation of aluminum and magnesium alloys powder particles in gaseous products of thermal decomposition of the oxidant (ignition temperature) begins. The dependences of temperature and composition of combustion products of mixtures, including the content of high-temperature condensate, on technological parameters and ambient pressure were determined by thermodynamic calculations. Further, on the basis of experimental studies, the mechanism and model of combustion of compacted mixtures of powders of aluminum and magnesium alloys and nitrate-containing oxidants, which, unlike existing models, takes into account new kinetic equations of thermal decomposition of oxidant, ignition and combustion of its particles in decomposition products, as well as the dependence of the temperature of combustion products of mixtures and the content of high-temperature condensate in them. As a result of the calculations, the critical ranges of changes in the combustion rate of mixtures under conditions of elevated heating temperatures and external pressures for equal values of their technological parameters were received. Exceeding them leads to a sharp acceleration of the combustion process and premature explosive destruction of products.

In the **fourth chapter**, as a result of experimental studies, new kinetic regularities of thermal decomposition of nitrate-containing oxidant (sodium nitrate) in a mixture with aluminum-magnesium powder are established. For the

first time the regularities of influence on the ignition temperature and burning time of aluminum and magnesium powder particles of the following parameters the average particle size of metal fuel powder, relative oxygen content and external pressure were established. On the basis of the conducted experimental researches of process of burning of pyrotechnic igniters for the first time regularities of influence of the raised temperatures of heating and external pressures on speed of development of burning of mixes for various ranges of change of their technological parameters are established. According to the obtained data, new experimental and statistical models were developed, which allow to form a database of critical values of technological parameters in conditions of elevated heating temperatures and external pressures, exceeding which leads to rapid ignition and combustion of pyrotechnic flame samples, which leads to forced fire-hazardous operation of products.

The **fifth chapter** presents the developed scientifically-based method of forming a database on the critical values of the parameters of external thermal actions and technological parameters of pyrotechnic igniters, the excess of which leads to premature explosive operation and fire-hazardous destruction of products. This method has found practical use and implementation in institutions and organizations of Ukraine, as well as in higher educational establishments.

Key words: fire safety, pyrotechnic mixtures, thermal conductivity processes of chemical kinetics, ignition and combustion.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. 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.
2. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Барановський О.С., Цибулін В.В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках // Наука та виробництво: міжвузівський тематичний збірник наукових праць, 2018. Вип. 19. С. 323 – 332.
3. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієвомагнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. № 2 (8) (ISSN 2518-1777). №2 (8). С. 81 – 85.
4. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О., Цибулін В.В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2019. № 3. С. 56 – 67.
5. 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 // Сборник научных трудов. Проблемы пожарной безопасности, 2020. № 47. С. 50 – 59.

6. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О., Бутенко Т.І., Цибулін В.В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2020. №2. С. 123 – 133.
7. 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.

Статті у міжнародних виданнях:

8. 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” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. № 5/5799.
9. 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” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. № 5/5798.
10. Dibrova O., Kyrychenko O., Motrychuk R., Tomenko M., Melnyk V. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – № 1/1(51). – P. 44 – 49.

Статті у наукових виданнях, що входять до бази даних Scopus:

11. Zhartovskyi S., Titenko O., Kyrychenko O., Tyshchenko I., Motrichuk R., Melnyk V. Procedure for constructing a mathematical model

to determine the time of the initial stage of fire evolution // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2021. № 1/10 (109). С. 45 – 52.

**Матеріали науково-практичних конференцій, що засвідчують
апробацію дисертації:**

12. Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Кириченко О.В. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”. Черкаси. 2019. С. 48 – 49.
13. Диброва А.С., Мотричук Р.Б., Кириченко О.В. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сборник материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых. Минск. 2020. С. 50 – 52.
14. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей // Матеріали ХІ Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”. Черкаси. 2020. С. 260 – 262.
15. Яценко И.В., Ващенко В.А., Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотричук Р.Б. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов // Материалы Международного научно-технического семинара “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте”. Тбилиси. 2020. С. 213 – 216.

LIST OF PUBLISHED PAPERS ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION

Articles in scientific professional journals Ukraine:

1. Kyrychenko O.V. Determination of permissible modes of heating of pyrotechnic mixtures during their operation / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, E.O. Tishchenko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2018. – No 2. – P. 5 – 11.
2. Kyrychenko O.V. Determination of the content of high-temperature condensate in the combustion products of pyrotechnic nitrate and metal mixtures at high external pressures / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.S. Baranovsky, V.V. Tsibulin // Science and production: interuniversity thematic collection scientific works, 2018. – No 19. – P. 323 – 332.
3. Kyrychenko O.V. Investigation of ignition and combustion of particles of aluminum and magnesium alloys in the decomposition products of solid pyrotechnic fuels / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko // Scientific Bulletin Civil Protection and Fire Safety, 2019. – No 2 (8) (ISSN 2518-1777) – P. 81–85.
4. Kyrychenko O.V. Investigation of the influence of charge strength of pyrotechnic nitrate and metal mixtures on fire safety of products based on them / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2019. – No 3. – P. 56 –67.
5. Kyrychenko O.V. Investigation of ignition and combustion of metal fuel particles in the decomposition products of nitrate-containing oxidants and organic substances under external thermal influences / O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, O.S. Dibrova, V.P. Melnyk, V.A. Vashchenko, T.I. Butenko // Collection of scientific works Problems of fire safety, 2020. – No 47.– P. 50 – 59.

6. Kyrychenko O.V. Determination of critical modes of development of combustion processes of pyrotechnic nitrate and metal mixtures in the conditions of external thermal actions / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko, S.O. Kolinko, T.I. Butenko, V.V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2020. – No 2. – P. 123 – 133.
7. Motrichuk R. B. Laws of the influence of technological parameters and external factors on the temperature and composition of combustion products of pyrotechnic nitrate-metal mixtures / R. B. Motrichuk, O. V. Kirichenko, V. A. Vashchenko, S. O. Kolinko, T. I. Butenko, E. P. Kirichenko, V. V. Tsibulin // Bulletin of Cherkasy State Technological University, 2020. – № 4. – P. 131 - 142.

Articles in international publications:

8. Dibrova O.S. Improving fire safety of pyrotechnic nitrate-metal mixtures in the conditions of external thermal actions / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – No 5/5799.
9. Dibrova O.S. Regularities of influence of technological parameters on fire safety of pyrotechnic nitrate-titanium mixes in the conditions of external thermal actions / O.S. Dibrova, O.V. Kyrychenko, R.B. Motrichuk, V.A. Vashchenko // International Scientific Journal “Intenauka”, 2020. – No 5/5798.
10. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko, R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – No 1/1(51). – P. 44 – 49.

Articles in scientific journals included in the Scopus database:

11. Zhartovskiy S., Titenko O., Kyrychenko O., Tyshchenko I., Motrichuk R., Melnyk V. Procedure for constructing a mathematical model to determine the time of the initial stage of fire evolution // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2021. № 1/10 (109). P. 45 – 52.

Materials of scientific and practical conferences certifying the approbation of the dissertation:

12. Dibrova O.S. Fire hazard of pyrotechnic articles under the appropriate influence of the strength of charges of pyrotechnic mixtures / O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.V. Kyrychenko // Proceedings of the IX All-Ukrainian scientific-practical conference with international participation “Emergencies: security and protection”, 24 – 25.10.2019, Cherkasy. – P. 48 – 49.
13. Dibrova A.S. Investigation of the processes of ignition of pyrotechnic nitrate-containing mixtures from powders of metal fuels / A.S. Dibrova, R.B. Motrichuk, O.V. Kyrychenko // Life safety: problems and prospects. The collection of materials of the XIV international scientific and practical conference of cadets, students and adjuncts (post-graduate students, applicants), scientists, April 8 – 9, 2020, Minsk. – P. 50 – 52.
14. Kyrychenko O.V. Influence of technological parameters on the fallow speed of development during the process of technical sums / O.V. Kyrychenko, O.S. Dibrova, R.B. Motrichuk // Proceedings of the XI International Scientific and Practical Conference “Theory and Practice of Fire Extinguishing and Emergency Management”, 09 – 10.04.2020, Cherkasy. – P. 260 – 262.

15. Yatsenko I. V. Determination of optimal electron and beam modes of surface treatment of optical elements / I.V. Yatsenko, V.A. Vashchenko, O.V. Kyrychenko, A.S. Dibrova, R.B. Motrichuk // Materialy 20-ho Mezhdunarodnoho nauchno-tekhnicheskoho semynara Sovremennyye voprosy proizvodstva i remonta v promyshlennosti i na transporte (pp. 213–216). Tbilisi.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	27
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЙОГО ВИРІШЕННЯ.....	39
1.1. Аналіз пожежонебезпечних уражень різних об'єктів, викликаних передчасним загорянням виробів, споряджених піротехнічними спалахувачами при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні.....	39
1.2. Огляд результатів існуючих досліджень з впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на основні характеристики процесів загоряння та розвитку горіння піротехнічних спалахувачів.....	51
Висновки до розділу 1.....	85
РОЗДІЛ 2. ЗРАЗКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИПРОБУВАННЯ ВИРОБІВ В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ.....	87
2.1. Загальна методика досліджень.....	87
2.2. Фізико-хімічні властивості компонентів піротехнічних спалахувачів та характеристики їх порошків.....	89
2.3. Основні характеристики зразків ущільнених сумішей.....	105
2.4. Методи досліджень та піротехнічне обладнання, що моделює зовнішні термічні впливи на зразки спалахувачів, їх загоряння та розвиток горіння.....	107
Висновки до розділу 2.....	117
РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ НА ПОВЕРХНЮ ЗРАЗКІВ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ, ЇХ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТОК ГОРІННЯ.....	120

3.1.	Математичне моделювання процесу нагрівання зразків спалахувачів різної геометричної форми.	120
3.2.	Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів, перевищення яких призводить до передчасного загоряння та вибухонебезпечного розвитку горіння спалахувачів.	126
3.3.	Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння спалахувачів та вмісту в них високотемпературного конденсату.	130
3.4.	Розкриття механізму горіння спалахувачів та розробка моделі розвитку їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів.	141
3.5.	Визначення критичних діапазонів зміни швидкості горіння спалахувачів для різних технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій.	153
	Висновки до розділу 3.	157
	РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ.	159
4.1.	Кінетичні закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача у сумішах з порошками алюмінієво-магнієвих сплавів.	160
4.2.	Закономірності впливу дисперсності порошоків металевого пального та параметрів навколишнього середовища на температуру займання та час згоряння їх частинок у потоці газоподібних продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача.	164

4.3.	Закономірності впливу технологічних чинників на залежності швидкості розвитку процесу горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску.	172
4.4.	Експериментально-статистичні моделі для формування бази даних по пожежонебезпечним властивостям виробів на основі піротехнічних спалахувачів на початковій стадії зовнішніх термічних дій.	192
Висновки до розділу 4.		196
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.		200
5.1.	Розробка науково-обґрунтованого методу визначення небезпечних чинників, що призводять до вибухонебезпечного розвитку горіння піротехнічних спалахувачів.	200
5.1.1.	Використання методу на підприємствах для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки виробів в умовах зовнішніх термічних дій.	208
Висновки до розділу 5.		215
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.		217
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.		221
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.		249
ДОДАТОК Б. Акти впровадження результатів дисертаційної роботи.		253

Вступ

В процесі горіння багатокомпонентних піротехнічних сумішей, якими споряджаються піротехнічні вироби різного призначення (освітлювальні патрони та артснаряди, фото-освітлювальні авіабомби, сигнальні патрони, піротехнічні ПЧ-снаряди (ППЧС – інфрачервоні мішені-пастки сучасних ракет з тепловим наведенням тощо), що застосовуються у народному господарстві та військовій техніці (табл. 1), широко використовуються піротехнічні спалахувачі (ПС). Основою сучасних ПС є ущільнені двокомпонентні суміші з порошків металевих пальних (алюмінієво-магнієвих сплавів (АМС) та ін.) та нітратовмісних окиснювачів (нітратів натрію, калію та ін.) [25, 31, 36, 37, 43, 44, 45, 108, 161, 166-168, 184, 186-188, 204, 210, 224]. Це обумовлено тим, що як показують багаточисельні натурні випробування, ПС забезпечують серійним виробам надійне запалювання, оскільки дозволяють утворювати продукти згоряння з високими температурами (до $2000...3000\text{ K}$) та відносним вмістом високотемпературного конденсату (до $0,4...0,6$), забезпечуючи мінімальну густину енергії спалахування ($8,4 \cdot 10^4...41,9 \cdot 10^4\text{ Дж/м}^2$) [14, 38, 40, 41, 42, 51, 52, 66, 67, 72, 91, 122, 123, 137, 141, 152, 153, 154, 172, 173, 175, 176]. Якщо необхідний невеликий час затримки спалахування, то ПС повинні генерувати продукти згоряння, що забезпечують теплові потоки на поверхню основного заряду порядку $2,09 \cdot 10^6...8,38 \cdot 10^6\text{ Вт/м}^2$. Наприклад, при спалахуванні суміші з мінімальною густиною енергії спалахування $20,9 \cdot 10^4\text{ Дж/м}^2$ та затримкою не більше 10 мс потрібен тепловий потік порядку $8,38 \cdot 10^6\text{ Вт/м}^2$. При цьому розглядувані вироби в процесі обігу (зберігання, транспортування та застосування) можуть піддаватися інтенсивним зовнішнім термодіям у різних екстремальних ситуаціях (наприклад, при пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, в умовах їх транспортування при загорянні близько розташованих об'єктів, а також в умовах пострілу та польоту виробів при їх запусках тощо), коли їх

корпуси піддаються значним локальним нагрівам, що призводить, в першу чергу, до передчасного спрацьовування зарядів ПС та прискорення процесу їх горіння у вказаних умовах (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски тощо). В результаті відбувається вибухонебезпечне спрацьовування основних зарядів виробів, що призводить до пожежонебезпечних руйнувань корпусів виробів, які супроводжуються проявом різних чинників пожежі (полум'я або високотемпературний стримінь продуктів згорання, дисперговані продукти (уламки корпусів, розжарені частини зарядів, іскри тощо)), що призводять до руйнування об'єктів, людських жертв та наносять значні матеріальні збитки. Це підтверджується багаточисельними відомостями про пожежі та вибухи, які відбулися при обігу розглядуваних виробів у світі за останні роки. При цьому, у багатьох випадках, передчасні вибухонебезпечні спрацьовування піротехнічних вибріів мали катастрофічні наслідки, оскільки процес горіння, що почався, основних зарядів сумішей неможливо ефективно ліквідувати сучасними засобами пожежогасіння.

Тому практичне значення мають способи попередження виникнення вимушених пожежонебезпечних руйнувань виробів з ПС у випадку впливу зовнішніх термічних дій. При цьому вони повинні ґрунтуватися на науково-обґрунтованих методах з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій на заряди ПС, перевищення яких призводить до їх передчасного ініціювання та руйнування виробів. Для розробки таких методів необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагрівання, загорання та розвитку горіння ущільнених сумішей, що складають основу ПС, з визначенням їх вибухонебезпечних режимів протікання при різних зовнішніх умовах. Вказаними дослідженнями займалися багато відомих у галузі піротехніки вчених: А. А. Шидловський, В. Г. Павлишин, Ю. М. Григор'єв, Н. А. Силін, Є. С. Шахіджанов, Л. Я. Кашпоров, Д. І. Постовський, Д. К. Нігматулін, В. А. Ващенко, К. С. Брауер, М. Саммерфілд, М. С.

Елерн, Д. І. Зурн, І. В. Прайс, Р. К. Сигм та ін. [3, 4, 7, 8, 9, 12, 16, 17, 19, 20, 26, 28, 29, 30, 32, 36, 37, 49, 57, 58, 60, 73, 74, 78, 92, 93, 94-98, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 127, 122, 128, 131, 132, 133, 135, 138, 140, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 151, 161, 162, 164, 167-169, 174, 185, 187, 189-192, 194, 198, 201, 202, 207, 208, 212, 214, 216, 217, 219, 221, 222, 226, 230]. При цьому, якщо властивості сировини та технологій виготовлення зарядів ПС вивчені достатньо добре, то вплив різних технологічних параметрів (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення, діаметра заряду тощо) та зовнішніх умов (температури нагріву, зовнішнього тиску тощо) на процеси їх загоряння, розвитку горіння та, зокрема, швидкість горіння та вибухонебезпечні режими його розвитку не вивчені. Нині для ущільнених сумішей з порошків металевих пальних (АМС та ін.) та нітратовмісних окиснювачів (нітрати лужних та лужно-земельних металів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, $\text{Sr(NO}_3)_2$ та ін.) вплив їх технологічних параметрів та зовнішніх умов на процеси загоряння та вибухонебезпечні режими розвитку горіння не досліджено.

Таблиця 1

Серійні вироби з піротехнічними спалахувачами, які використовуються у народному господарстві та військовій техніці [36, 108, 168, 186-188]

№ п/п	Призначення	Рецептура основного заряду багатокомпонентної суміші	Відносний масовий вміст компонентів суміші, %
1	2	3	4
1	Сигнальні патрони	NaNO_3	11,0
		Al – Mg	41,0
		$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	32,0
		H_2O	1,0
		CaCO_3	15,0
2	Освітлювальні снаряди	$\text{Ba(NO}_3)_2$	76,0
		Al-пудра	10,0
		Al-порошок	8,0
		Касторовое масло	2,0
		Сірка	4,0
3	Авіабомби, що світяться	$\text{Ba(NO}_3)_2$	76,0
		Al-пудра	8,0
		Al-порошок	10,0

		Вазелін	2,0
		Сірка	4,0
4	Освітлювальні артснаряди	Ba(NO ₃) ₂	55,0
		Sr(NO ₃) ₂	5,0
		Al	15,0
		Mg	17,0
		Льняне масло	3,0
		Асфальт	5,0
5	Фото-освітлювальні авіабомби (ФТАБ)	Ba(NO ₃) ₂	30,0
		KClO ₄	30,0
		Al-пудра	40,0
6	Сигнальні патрони (зелений вогонь)	Ba(NO ₃) ₂	45,0
		Mg	26,0
		C ₆ Cl ₆	7,0
		CuO	2,0
		Гильсонит	2,0
		Нефть	2,0
		KClO ₄	16,0

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
7	Сигнальні патрони (жовтий вогонь)	Mg	26,0
		Гильсонит	2,0
		Ba(NO ₃) ₂	29,0
		Na ₂ C ₂ O ₄	13,0
		KClO ₄	23,0
		C ₆ Cl ₆	5,0
		Нафта	2,0
8	Сигнальні патрони (червоний вогонь)	Sr(NO ₃) ₂	34,0
		Гильсонит	2,0
		Нафта	2,0
		C ₆ Cl ₆	4,0
		KClO ₄	29,0
		Mg	29,0
9	Піротехнічні ІЧ-снаряди (ПІЧС) для створення хибних теплових цілей	NaNO ₃	60,0
		Mg	32,0
		Нафталін	8,0

Тому розробка наукових положень, які встановлюють основні закономірності процесів нагрівання, загоряння та розвитку горіння ущільнених сумішей порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, як основи для попередження виникнення пожеж у випадку зовнішніх термодій є актуальною науково-прикладною задачею, рішення якої присвячена дана дисертація.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася в межах виконання розпорядження Кабінету Міністрів України від 19.08.2015 № 844-р «Про схвалення Стратегії розвитку системи технічного регулювання на період до 2020 року», у відповідності до «Плану наукової на науково-технічній діяльності Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля (ЧІПБ) НУЦЗ (Національного університету цивільного захисту) України на 2019 рік» та «Плану наукової на науково-технічній діяльності Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля (ЧІПБ) НУЦЗ (Національного університету цивільного захисту) України на 2020 рік», у рамках виконання науково-дослідних робіт у Черкаському інституті пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України: «Розробка рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки піротехнічних виробів на основі нітратно-титанових сумішей умовах застосування» (номер державної реєстрації 0119U002484), в якій здобувач був виконавцем; «Провести дослідження та розробити проект рекомендацій працівникам місцевої пожежної охорони та членам добровільної пожежної охорони для здійснення заходів із запобігання виникненню пожеж і організації їх гасіння» (номер державної реєстрації 0117U007287), в якій здобувач був виконавцем.

Мета та завдання досліджень. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей впливу технологічних параметрів піротехнічних спалахувачів (температури нагріву та зовнішнього тиску) та зовнішніх умов термічної дії на них (співвідношення та дисперсність компонентів), що дозволяють створювати пожежобезпечні піротехнічні вироби на їх основі.

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

1. Виконати аналіз зовнішніх термодій на зразки ПС та встановити можливі шляхи підвищення їх пожежної безпеки в цих умовах.

2. Дослідити процеси розподілу температури по товщині зарядів ПС, а також визначити кінетичні характеристики процесів термічного розкладання окиснювача та високотемпературного окиснення та займання частинок АМС в продуктах розкладання в умовах зовнішнього нагріву.
3. Теоретично узагальнити фізико-хімічні параметри зон горіння зразків ПС, встановити механізм їх горіння, розробити математичну модель процесу розвитку горіння при зовнішніх термодіях, що базується на даних термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згорання, для визначення значень технологічних параметрів їх зразків та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до виникнення нестійких, вибухонебезпечних режимів горіння.
4. Провести експериментальні дослідження для визначення комплексного впливу співвідношення та дисперсності компонентів, складу, температури та тиску навколишнього середовища на температуру займання та часу згорання частинок АМС у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів, а також швидкостей та вибухонебезпечних режимів горіння ПС.

Об'єкт дослідження: процеси займання піротехнічних спалахувачів при зовнішніх термічних діях та розвитку їх горіння з врахуванням впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку виробів.

Предмет дослідження: умови виникнення критичних режимів термічної дії на зразки піротехнічних спалахувачів, що призводять до їх загоряння та пожежонебезпечного руйнування виробів.

Методи досліджень. Для вирішення поставленої задачі використовувались сучасні методи фізико-хімічного аналізу (методи кінозйомки та мікрокінозйомки, методи рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального (МРСА) аналізів, термогравіметричні методи (ТГМ) та метод диференційного термічного аналізу (ДТА), чисельно-

аналітичні методи вирішення задач нелінійної теплопровідності, а також методи математичної статистики для обробки експериментальних даних).

Всі розрахунки по моделям проведено в режимах діалогу та реального часу з використанням стандартних пакетів прикладних програм.

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

Наукова новизна отриманих результатів полягає у наступному.

Вперше:

- встановлено закономірності впливу технологічних параметрів ПС (співвідношення компонентів, дисперсності порошку АМС, природи нітратовмісного окиснювача) на критичні значення параметрів зовнішніх термічних дій (зовнішнього теплового потоку, часу його впливу), контроль яких дозволяє попереджати передчасне займання ПС та пожежонебезпечне руйнування виробів;
- встановлено залежності основних характеристик процесів загоряння та розвитку горіння ПС (температури займання та часу горіння частинок порошка АМС в продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача, швидкості горіння сумішей) від середнього розміру частинок порошка АМС, відносного вмісту кисню у продуктах розкладання, коефіцієнта надлишку окиснювача та температури нагріву та зовнішнього тиску, що дозволяє шляхом регулювання технологічних параметрів запобігати передчасному займанню ПС, а також нестійкому та вибухонебезпечному розвитку процесу їх горіння в умовах зовнішніх термічних дій;
- встановлено закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача у ПС на температуру їх продуктів згоряння та вміст у них високотемпературного конденсату, що дозволяє контролювати їх критичні

значення у технологічних процесах виготовлення ПС, і тим самим забезпечувати пожежовибухобезпечні властивості виробів.

Уточнено, отримали подальший розвиток:

- математичні моделі зовнішнього термічного впливу на зразки ПС, які враховують температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей, а також їх геометричну форму (плоскі та циліндричні шари), що дозволяє більш точно визначати критичні параметри зовнішніх термовпливів, та тим самим запобігати розвитку пожежовибухонебезпечного стану сумішей;
- математична модель процесу горіння ущільнених двокомпонентних сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, яка враховує: температурні залежності теплофізичних властивостей сумішей; кінетичні характеристики термічного розкладання окиснювача та високотемпературного окиснення порошку АМС у його розплаві; термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згоряння сумішей, що дозволяє більш точно визначати вплив технологічних чинників на швидкість розвитку процесу горіння сумішей та запобігати нестійкому та вибухонебезпечному його розвитку.

Обґрунтування та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджується:

- використанням сучасних методів математичного та експериментально-статистичного моделювання процесів термічного впливу, займання та розвитку горіння ПС, а також системи рівнянь термопружності, тепло- та масообміну та хімічної кінетики; методів регресійного та кореляційного аналізів, чисельно-аналітичних методів розв'язання рівнянь з використанням стандартних пакетів програм;
- відповідністю сучасним уявленням про фізико-хімічні процеси, що протікають при горінні різних систем, а також задовільною збіжністю результатів теоретичних досліджень з експериментальними даними (відносна похибка 6...8 %);

- використанням стандартного піротехнічного обладнання та сучасних засобів вимірювальної техніки, а також широкою апробацією та практичним впровадженням результатів роботи.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці та впровадженні:

- методу визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів та технологічних параметрів зарядів ПС, перевищення яких призводить до їх передчасного займання та пожежонебезпечного руйнування виробів;
- засобів контролю та технологічних рекомендацій, що використовуються в організаціях та на підприємствах України для зниження вірогідності пожежонебезпечних руйнувань виробів з ПС при зберіганні та транспортуванні з урахуванням впливу зовнішнього нагріву, а також зменшення кількості передчасних вибухонебезпечних руйнувань виробів в умовах термоударних впливів при їх запусках.

Результати дисертації впроваджено в діяльність структур і організацій ДСНС України (акти впровадження Додаток Б), що дозволяють підвищити протипожежний захист об'єктів, на яких знаходяться вироби з піротехнічними спалахувачами.

- в освітньому процесі Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього ступеня «бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Техногенна безпека об'єктів», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками», «Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна безпека об'єктів підвищеної небезпеки».

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

У роботах, які опубліковано у співавторстві:

- проведено аналіз можливих термічних дій на зразки ПС та сформульовано шляхи виключення їх передчасного займання, розвитку горіння та пожежонебезпечного руйнування [118, 193];
- розроблено математичні моделі та методи розрахунку процесів зовнішніх термічних дій на поверхні зарядів ПС різної геометричної форми для визначення критичних значень їх параметрів (теплових потоків, часів їх дії), що призводять до пожежовибухонебезпечного руйнування виробів [61, 113];
- знайдено кінетичні рівняння термічного розкладання у суміші окиснювача з металевими паливом та передполум'яного окиснення та згоряння частинок металу у продуктах розкладання в умовах підвищених температур нагріву [64, 115, 117];
- проведено термодинамічні розрахунки залежностей температури та складу продуктів згоряння ПС від коефіцієнта надлишку окиснювача у суміші, зовнішнього тиску та природи окиснювача [114, 149];
- встановлено механізм горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, а також розроблено математичну модель їх горіння в умовах зовнішніх термодій, що дозволяє визначати закономірності впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на стійкі вибухобезпечні режими розвитку горіння сумішей [150, 203];
- проведено експериментальні дослідження з визначення закономірностей впливу технологічних чинників ПС та зовнішніх умов на основні характеристики процесу їх горіння: температуру займання та час горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання

окиснювача; швидкість та критичні режими розвитку горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків [116, 119];

– розроблено науково-обґрунтований метод визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій для різних технологічних чинників ПС, перевищення яких призводить до їх передчасного спрацювання з подальшим пожежонебезпечним руйнуванням виробів та утворенням багаточисельних локальних пожеж [62, 63].

– розроблено математичну модель зовнішніх термічних дій на хімічні активні тверді матеріали, що викликають їх займання та подальше горіння аж до вибухонебезпечних режимів протікання [150].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідались, обговорювались та отримали схвалення на науково-практичних конференціях: IV Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 24 – 25 жовтня 2019 р.); XIV Международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых (г. Минск, 8 – 9 апреля 2020 г.); XI Міжнародній науково-практичній конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій” (м. Черкаси, ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 9 – 10 квітня 2020 р.); XX Международном научно-техническом семинаре “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте” (г. Тбилиси, 23 – 28 марта 2020 г.).

Публікації. Результати досліджень, що подані у дисертації, опубліковано у 15 наукових роботах, серед яких 8 статей у провідних фахових виданнях, 3 статті у іноземних виданнях, 1 стаття у науковому виданні, що включено до бази Scopus, 4 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, додатків. Загальний обсяг роботи становить 258 сторінок, з них: основного тексту 168 сторінок, 81 рисуноків, 34 таблиці, список використаних джерел складає 230 найменувань та займає 27 сторінок, а також 2 додатки на 8 сторінках.

РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ЙОГО ВИРІШЕННЯ

1.1. Аналіз пожежонебезпечних уражень різних об'єктів, викликаних передчасним загорянням виробів, споряджених піротехнічними спалахувачами при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні

Нині розглядувані ПС широко використовуються при спорядженні піротехнічних виробів різного призначення (освітлювальні та сигнальні патрони та снаряди, трасувальні та імітаційні засоби, хибні теплові цілі, елементи ракетно-космічної техніки тощо) [16, 20, 25, 31, 36, 45, 108, 186-188, 198, 204]. Як показує практика [13, 14, 38, 40, 72, 161, 162], вказані вироби при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні можуть піддаватись екстремальним зовнішнім тепловим впливам (наприклад, при пожежах на складах піротехнічної продукції, термоударах в умовах запуску та польоту тощо), які призводять до передчасного спрацьовування ПС та пожежовибухонебезпечним руйнуванням виробів (рис. 1.1, 1.2).

При цьому, як вказувалось вище, використовувані у виробках ущільнені суміші з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів при згорянні утворюють продукти з високими температурами (до 3000 К) та відносним вмістом високотемпературного конденсату (до 0,8), які генерують теплові потоки на поверхню навколишніх об'єктів порядку $8 \cdot 10^6$ Вт/м² [31, 36, 108, 140]. Тому навіть при штатному спрацьовуванні піротехнічних виробів з ПС (рис. 1.3, 1.4) продукти їх згоряння становлять безпосередню пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів та обслуговуючого персоналу.

При цьому, як показують багаточисельні натурні випробування [37, 108, 109, 110, 112, 122, 123, 141, 166-168, 199-201], у багатьох випадках передчасні вибухонебезпечні спрацьовування як компонентів, так і піротехнічних сумішей мають катастрофічні наслідки і навіть можуть впливати на національну безпеку держави. Однак нині недостатньо уваги

приділяється питанням забезпечення безпеки при зберіганні, транспортуванні та застосуванні виробів при наявності зовнішніх термодій [40, 41, 42, 66, 67, 152, 153, 206], що часто призводить до багаточисельних пожеж та вибухів, загибелі та травмування людей [65, 91, 172, 173, 176].



1



2



3

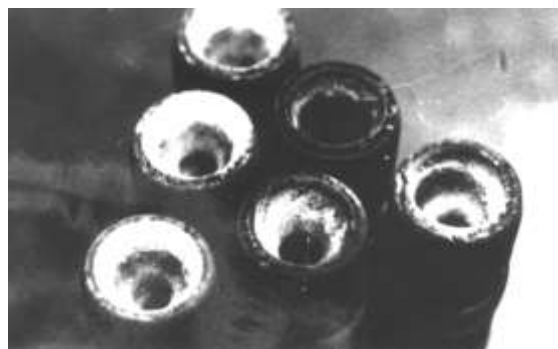


4

Рис. 1.1. Кінокадри загальної картини передчасного спрацьовування ПС на основі суміші АМС + NaNO_3 в умовах зовнішніх термічних впливів: 1 – загоряння ПС; 2,3 – розвиток горіння ПС; 4 – затухання ПС (в якості зовнішнього термічного джерела використовувався ІЧ-нагрів виробів кварцовими лампами типу КГМ – 220 – 1000 – 1 з застосуванням керованих термодатчиків РИФ – 101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К; кінозйомка здійснювалась кінокамерою “Конвас-автомат”, швидкість зйомки – 30 кадр/с (див. розділ 2)).



1



2



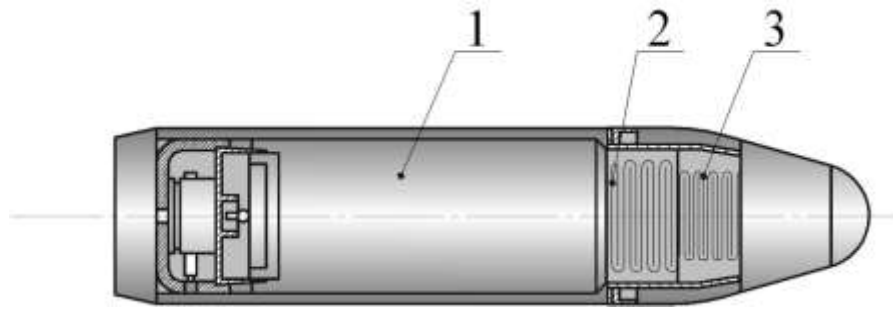
3



4

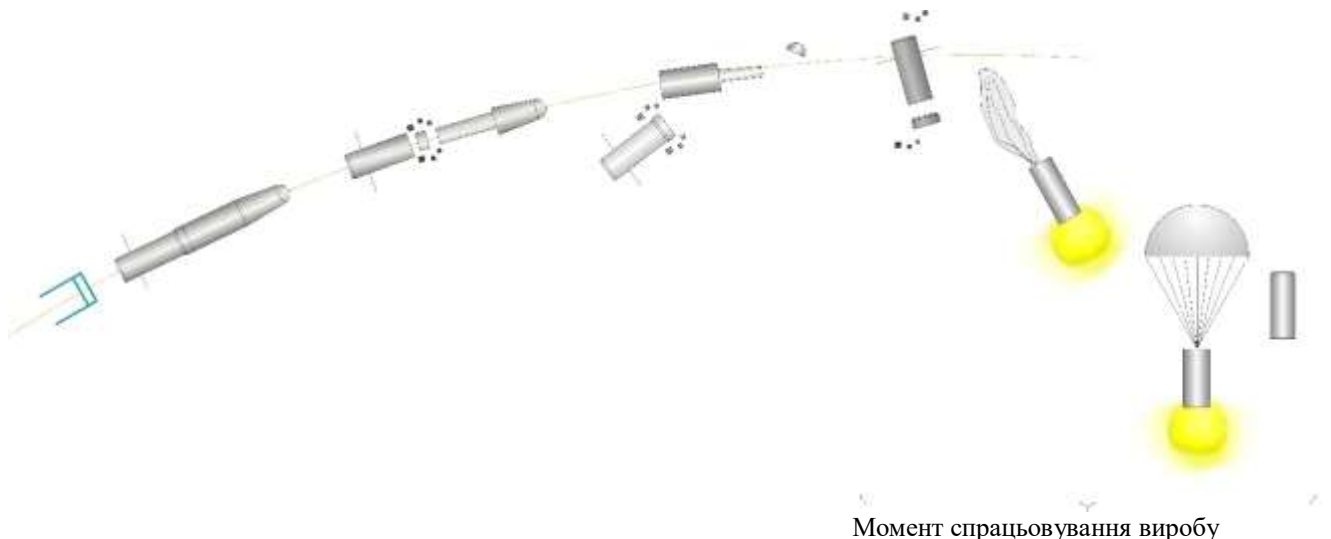
Рис. 1.2. Різні ракурси піротехнічних ІЧ-випромінювачів (хибних теплових цілей) після їх руйнування з боку обтічників в умовах запуску та польоту (полігонні випробування [36, 37, 108]) при наступних швидкостях пострілу V та кутових швидкостях вісесиметричного обертання ω : 1 – $V=1,5 \cdot 10^3$ м/с, $\omega = 5 \cdot 10^2$ рад/с; 2 – $V=8 \cdot 10^2$ м/с, $\omega = 7 \cdot 10^2$ рад/с; 3 – $V=10^2$ м/с, $\omega = 9 \cdot 10^2$ рад/с; 4 – $V=1,7 \cdot 10^3$ м/с, $\omega = 4 \cdot 10^2$ рад/с.

Освітлювальні (сигнальні) вироби



1 – освітлювальний елемент (сталева циліндрична оболонка, в яку запресовані заряд ПС та основний заряд піротехнічної суміші); 2 – парашут;
3 – пружина для виштовхування системи освітлювальний елемент – парашут з корпусу виробу.

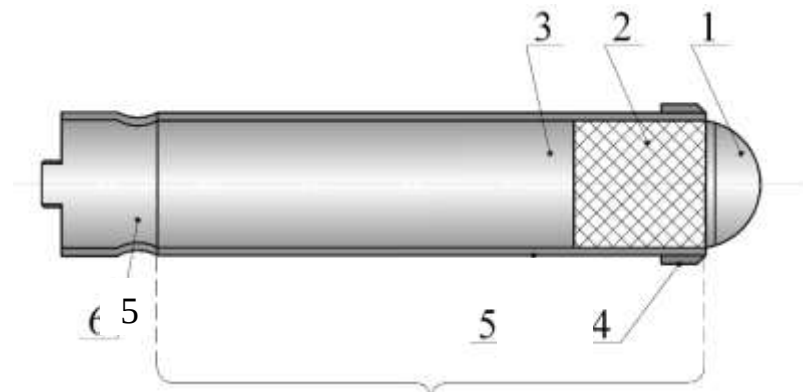
Схема дії освітлювальних (сигнальних) виробів



Момент спрацювання виробу

Рис. 1.3. Загальний вигляд типових освітлювальних (сигнальних) виробів та схема їх дії [36, 108, 187].

Піротехнічні ІЧ-випромінювачі



Освітлювальний елемент ІЧ-випромінювача

1 – півсферичний обтічник, в який запресовано заряд ПС; 2 – основний заряд піротехнічної суміші; 3 – металевий корпус виробу; 4 – запальні отвори; 5 – різбовий хвостовик для кріплення.

Схема дії ІЧ-випромінювачів



Рис. 1.4. Загальний вигляд типових піротехнічних ІЧ-випромінювачів та схема їх дії [36, 108, 187].

Інциденти, що відбулися з виробами та компонентами піростхінчних сумішей при їх зберіганні та транспортуванні та застосування. Найбільш характерними інцидентами за останні 10...15 років в усьому світі [38, 40, 41, 42, 65, 72, 91, 122, 123, 137, 141, 154, 170, 172, 173] можуть слугувати наступні. В грудні 2005 року у Бразилії при передчасному спрацьовуванні в момент пострілу піротехнічний виріб відхилився від заданої траєкторії та впав у натовп, було травмовано 30 людей. В серпні 2009 року в Україні (пос. Яковлевка, Донецька обл.) відбулися пожежа та вибух на складі піротехніки, яку мали використати під час феєрверку на честь відкриття “Донбас-Арени”. В липні 2010 року у Криму при пострілі з наземної пускової установки внаслідок передчасного спрацьовування піротехнічного виробу установку було знищено, обслуговуючий персонал отримав серйозні травми. В травні 2010 року у Нідерландах (м. Енсхеле) на складі піротехніки виникли пожежа та вибух, загинуло 22 людини, 600 людей поранено. В січні 2011 року у США на тихоокеанській військово-морській базі під час полігонних випробувань ІЧ-засобів захисту від ракет з тепловими головками самонаведення сталася катастрофа надзвукового винищувача: при пострілах з борту літака піротехнічними засобами декілька з них передчасно спрацювали у небезпечній близькості до нього, що призвело до часткового руйнування хвостової частини корпусу, ушкодження баків з паливом і, відповідно, загорання літака; при цьому пілоти встигли катапультиватися та отримали тяжкі травми, літак вартістю близько 30 млн. доларів було зруйновано. В липні 2011 року у Туркменістані (м. Абадан) виникли пожежа та вибух на складі піротехніки військової частини; при цьому пожежа виникла в результаті високої температури навколишнього середовища (зовнішня теплова дія). В квітні 2012 року у Росії (м. Чита) виникла пожежа та вибух на складі піротехніки, збитки склали 39,2 млн. рублів. В грудні 2012 року у Нігерії (м. Лагос) на складі піротехніки виникли пожежа та вибух, внаслідок чого зруйновано 9

будівель, згоріло 10 автомобілів, постраждало понад 40 людей. В грудні 2012 року в Україні (м. Маріуполь) на складі, де зберігалися піротехнічні вироби відбулася серія пожеж та вибухів, загинула 1 людина, 14 людей травмовано, нанесено значних матеріальних збитків. В лютому 2013 року у В'єтнамі (м. Хошимін) в результаті пожежі на складі піротехніки відбувся вибух, загинуло 7 людей, повністю зруйновано 3 будівлі. В червні 2013 року в Росії (м. Новокузнецьк) на складі піротехніки відбулося займання з подальшим вибухом, загинуло 2 людини, 2 людини поранено, відбулося руйнування одноповерхової будівлі, в якій знаходився склад. В жовтні 2015 року на заводі PolMag у Польщі спалахнули 47 тон магнію, пожежу не вдалось загасити протипожежними засобами внаслідок її великої інтенсивності, мали місце значні руйнування, потерпілі відсутні. В грудні 2016 року у Росії (м. Уфа) сталася пожежа на складі піротехніки, зруйновано одноповерхові будівлі понад 7 тис. м², були постраждалі (рис. 1.5). В березні 2019 року відбувся потужний вибух в районі майстерень з виробництва піротехніки у муніципалітеті Чімальдан (Мексика) (рис. 1.6), нанесено значні матеріальні збитки, жертв не було. У березні 2017 року в Росії (Дмитрівський район Московської області) сталася масштабна пожежа на складі заводу з виробництва алюмінію, площа пожежі склала біля 80 % будівлі, при цьому покрівля обвалилась на усій площі, були постраждалі (рис. 1.7). У червні 2018 року в Німеччині (м. Ландехут) загорівся завод автоконцерну BMW, що виробляє продукцію з вмістом магнію, який використовується в якості металевого пального у піротехніці, три людини було госпіталізовано, завод поніс великі матеріальні збитки. У вересні 2019 року в Йорданії (околиці міста Ез-Зарка) відбувся потужний вибух на складі піротехнічних боєприпасів збройних сил країни, спалахнула сильна пожежа, 5 людей постраждали з них двоє загинули. (рис. 1.8). У серпні 2020 року у Лівану (порт міста Бейрут) сталися два потужні вибухи, що створили ударну хвилю, яка повністю зруйнувала припортову інфраструктуру та

будівлі і споруди на відстані 10 км (рис. 1.9). В результаті вибуху загинуло 220 людей, 6000 людей було поранено та 110 людей зникли безвісти. Причиною другого вибуху стали 2750 тон нітратовмісного окиснювача (нітрату амонію), що зберігалися у порту та піддалися зовнішнім термічним впливам внаслідок першого вибуху, що стався в результаті пожежі на складі піротехніки.



Рис. 1.5. Пожежа на складі піротехніки (2016 р., Уфа, Росія).

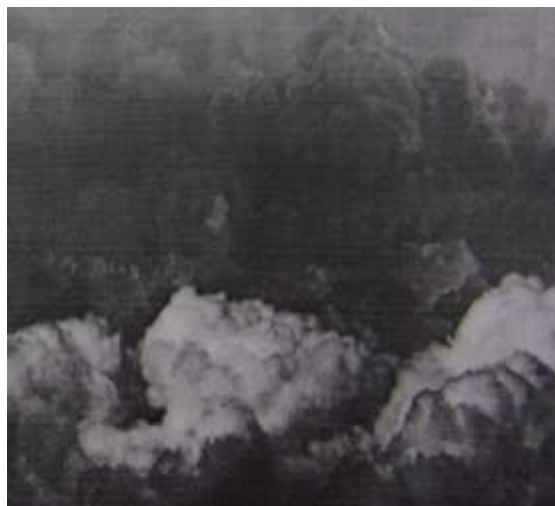


Рис. 1.6. Пожежа в майстернях з виробництва піротехніки (2019 р., Мексика).



а)



б)

Рис. 1.7. Пожежа на складі заводу з виробництва алюмінію (а) та хмара токсичних продуктів згоряння алюмінію (б) (2017 р., Росія)



Рис. 1.8. Вибух та пожежа на складі піротехнічних боєприпасів (2019 р., Йорданія).



Рис. 1.9. Пожежа на складі піротехніки та вибухи сховищ з нітратом амонію (2020 р., Ліван).

Наведені приклади свідчать про те, що ризики ураження та загибелі людей при обігу виробів ще вельми високі, багато питань, які пов'язані з забезпеченням їх пожежної безпеки в умовах зовнішніх термічних впливів ще не вирішені.

Зовнішні термодії на ПС, що призводять до їх пожежонебезпечних руйнувань. Згідно існуючих досліджень [14, 25, 31, 35-37, 91, 92, 95, 105, 108, 109] розглядувані вироби з ПС при їх зберіганні та транспортуванні або в умовах пострілу та польоту (запуск з нерухомих наземних установок або з літальних апаратів) можуть піддаватися інтенсивним зовнішнім термодіям (наприклад, в умовах пожежі на складських приміщеннях, де зберігаються вироби, або при їх транспортуванні в умовах спалахування навколишніх легкозаймистих матеріалів з високою температурою полум'я (табл. 1.1), а також при інтенсивному нагріві поверхні виробів надзвуковим повітряним потоком в умовах їх пострілу та польоту (табл. 1.2)).

Таблиця 1.1

Значення температур полум'їв та ступені їх чорноти основних пальних матеріалів [36, 140, 187]

№	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

Таблиця 1.2

Значення температури плоских поверхонь виробів (T_n , К) залежно від швидкості обдуву повітряним потоком (V , м/с) та режиму обтікання (за даними продувок тіл різної геометричної форми в аеродинамічних трубах [1, 35, 36, 43, 44, 171])

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

В результаті відбувається істотний нагрів до підвищених температур зарядів ПС, що призводить до їх передчасних локальних спалахувань та подальшого розвитку процесу горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (рис. 1.10). При цьому в одних випадках вироби нагріваються без видимих руйнувань, а в інших – відбуваються їх вибухонебезпечні руйнування з утворенням різних чинників пожежі (полум'я або високотемпературний струмінь продуктів згорання, дисперговані продукти (уламки металевих корпусів, розігріті частини основних зарядів виробів, іскри тощо)) (рис. 1.1).

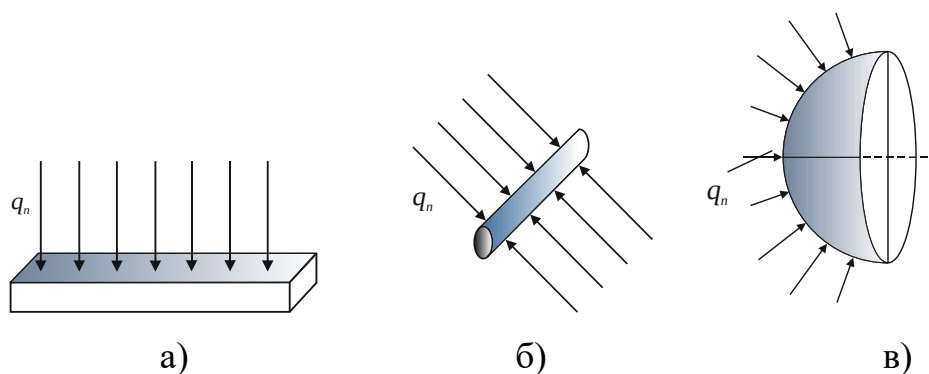


Рис. 1.10. Загальна схема нагріву зарядів ПС різної геометричної форми в умовах зовнішніх термічних дій: а) – плоскі зразки сумішей; б) – циліндричні зразки сумішей; в) сферичні зразки сумішей.

Тому на стадії проектування та розробки піротехнічних виробів з ПС необхідно вміти визначати критичні режими їх нагріву в умовах інтенсивних термодій, перевищення яких призводить до займання зарядів ПС, прискорення процесу їх горіння при підвищених температурах нагріву та зовнішніх тисках, що призводить до передчасного спрацювання виробів та пожежонебезпечних їх руйнувань для навколишніх об'єктів (різні будови, легкозаймисті матеріали тощо). Для цього необхідно мати результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів зовнішнього нагріву, загоряння та розвитку горіння ПС з визначенням їх вибухонебезпечних режимів протікання при різних зовнішніх умовах. Вказаними дослідженнями займалися багато відомих у піротехніці вчених: А. А. Шидловський, В. Г. Павлишин, Ю. М. Григор'єв, Н. А. Силін, Є. С. Шахіджанов, А. І. Сидоров, Ф. П. Мадякін, Д. І. Постовський, Л. Я. Кашпоров, П. А. Бельдюкович, Р. С. Деминов, Д. К. Нігматулін, В. А. Ващенко, К. С. Брауер, Ш. Р. Осборн, М. С. Елерн та ін. [16, 19, 31, 36, 73, 108, 135, 140, 143-148, 151, 161-164, 166-168, 174, 184-188, 204-206, 208], аналіз досліджень яких, а також інших вчених представлено нижче.

1.2. Огляд результатів існуючих досліджень з впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на основні характеристики процесів загоряння та розвитку горіння піротехнічних спалахувачів

Поведінка компонентів ПС при підвищених температурах нагріву.

Для прогнозування умов передчасного спрацьовування зарядів ПС в умовах зовнішніх термодій необхідно, в першу чергу, мати дані про поведінку компонентів сумішей при підвищених температурах нагріву: дані про закономірності процесів термічного розкладання окиснювачів, а також дані про займання та горіння частинок металів у їх газоподібних продуктах розкладання. В теперішній час ці дані знаходяться у багатьох довідниках, монографіях, наукових статтях та наукових працях [2, 5, 6, 10, 11, 17, 18, 22-24, 27, 34, 36, 46-48, 50, 53-56, 65, 68, 75-77, 79-85, 87-88, 90, 91, 97, 98, 100, 103, 104, 106, 121-124, 126, 129, 134, 136, 139, 155-160, 163, 165-167, 170, 177-183, 195-197, 199, 200, 205, 206, 209, 211, 213, 215, 218-220, 223, 225, 227-229], що утруднює їх оперативне використання в якості керованої бази даних з властивостей компонентів сумішей в умовах зовнішнього нагріву. Тому нижче вперше будуть наведені результати систематизації та аналізу вказаних даних з точки зору загальних закономірностей протікання цих процесів в умовах підвищених температур нагріву, сукупність яких можна використовувати для визначення пожежонебезпечних властивостей виробів з ПС.

Загальні закономірності термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів. У розглядуваних ПС в якості нітратовмісних окиснювачів широко використовуються нітрати лужних та лужноземельних металів, які при зовнішньому термічному впливі розкладаються на газоподібні та конденсовані продукти.

В результаті проведених досліджень встановлено, що розкладання нітратів являє собою складний процес, що відбувається у декілька стадій.

Початок процесу може змінюватись у широкому діапазоні температур. Так, встановлено, що термічна стабільність нітратів лужних металів зростає у ряду Zr, Na, Pb, K та Cs. Розкладання відбувається у розплаві (температура плавлення відповідно 527, 581, 583, 610 та 687 K) та на початковому етапі супроводжується накопиченням нітритів цих металів. Для згаданих нітратів температура, при якій у розплаві утворюється 0,05 % нітриту, дорівнює відповідно 703, 783, 785, 803 та 823 K. Збільшення температури розкладання пояснюється підсиленням іонного характеру зв'язку у цілому ряді нітратів та підвищенням внаслідок цього їх термічної стійкості. Передбачається, що зміна характеру розкладання нітрату в залежності від рівня температури є результатом зміни поляризаційної можливості катіона. Останній розглядається як елементарний каталізатор, який прискорює розпад термічно нестійкого аніона. Каталітична дія катіонів з заповненими електронними оболонками пропорційна відношенню заряду катіону до його радіуса. Зі збільшенням радіуса катіона потенціал утвореного ним електричного поля зменшується, в результаті чого термічна стабільність збільшується.

Слід відмітити, що незважаючи на тривале застосування нітратів, усі опубліковані результати отримані у відносно вузькій області температур (приблизно до 1300 K) та тисків (які, як правило, не перевищують $0,98 \cdot 10^5$ Па). Самі ж результати мають багато відмінностей та невизначеностей. Це пояснюється відсутністю єдиної методики досліджень, різними апаратним оформленням експериментів, різними прийомами при виборі навішування, режиму нагрівання, аналізу результатів.

Така різноманітність неминуха, оскільки вона є наслідком, з одного боку, безупинкового розвитку техніки експерименту, а з іншого боку – різноманітних цілей досліджень, теоретичних поглядів та експериментальних навичок дослідників. Не слід, однак, ігнорувати різну

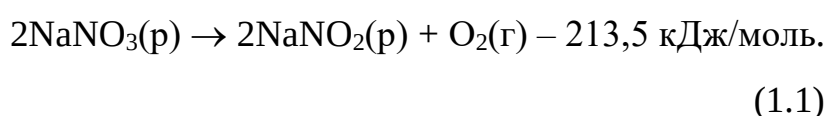
оснащеність лабораторій, особливо, коли мова йде про малодоступну коштовну апаратуру.

Оскільки на початковій стадії вивчення проблеми (а вивчення процесу розпаду більшості нітратів знаходиться на початковій стадії) неможливо рекомендувати яку-небудь методику досліджень як найбільш правильну, єдиним шляхом встановлення істини та визначення напрямку подальших робіт є систематизація та аналіз існуючих результатів.

Нині серед нітратів лужних та лужноземельних металів найбільш широко використовується у піротехнічних виробках нітрат натрію. У зв'язку з цим він є об'єктом багаточисельних та вельми різнобічних досліджень як за умовами проведення, так й по методам реєстрації. Нижче коротко розглядається систематизація та аналіз результатів досліджень термічного розкладання нітрату натрію у ізотермічних та неізотермічних умовах в інертному та активному газоподібних середовищах.

Термічне розкладання NaNO_3 . Більшість дослідників вважають, що у ізотермічних умовах нітрат натрію починає розкладатися при температурі 593 К. При швидкості нагрівання 0,04 К/с розкладання нітрату у срібляному тиглі стає помітним при 803 К. Збільшення швидкості нагрівання до 0,07 К/с призводить до того, що температура початку розкладання нітрату (у платиновому тиглі) зростає до 857 К. Подальше підвищення швидкості нагрівання до 0,25 К/с (тигель з нержавіючої сталі) призводить до ще більшого збільшення температури початку активного розкладання, аж до 1013 К.

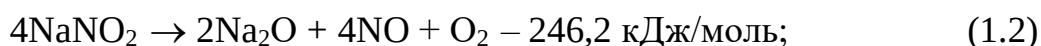
Єдиними продуктами початкового розкладання є нітрит натрію та кисень. Вони утворюються по наступній оборотній реакції:



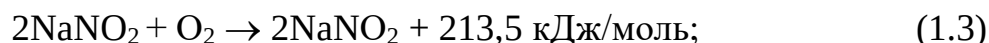
Нітрит натрію, що утворився, розчиняється або гомогенно змішується з нітратом натрію.

Зі збільшенням температури у конденсованих продуктах розкладання поряд з нітритом натрію з'являється оксид натрію, а у газовій фазі, крім кисню виникають азот та його оксиди (NO – у інертному середовищі, NO та NO_2 – у активному середовищі). За літературними даними, температура, при якій утворюються ці продукти складає 823 К при ізотермічному розкладанні нітрату у тиглі з платини та срібла або при нагріванні нітрату зі швидкістю 0,04 К/с у тиглі з срібла, 871 К при нагріванні нітрату зі швидкістю 0,07 К/с у тиглі з платини та 1013 К при нагріванні його зі швидкістю 0,25 К/с у тиглі з нержавіючої сталі. При розкладанні нітриту відбуваються наступні реакції:

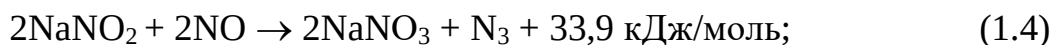
розкладання нітриту з виділенням кисню та оксиду азоту:



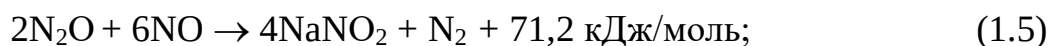
реакція кисню з нітритом



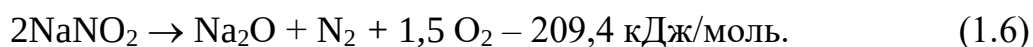
реакція взаємодії нітриту з оксидом азоту:



взаємодія оксиду азоту з оксидом натрію:

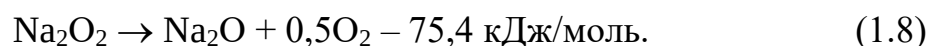
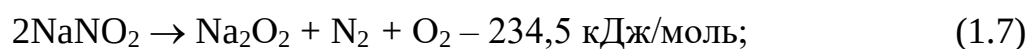


розкладання нітриту з виділенням кисню та азоту:



Основними реакціями при розкладанні нітриту натрію є наступні: (1.1), (1.2), (1.6). Реакції (1.3), (1.4), (1.5) відбуваються при розкладанні нітриту у обмеженому об'ємі.

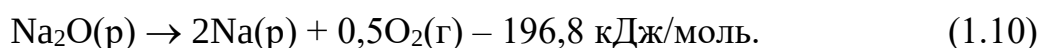
У продуктах розкладання нітрату натрію міститься також перекис натрію. Її утворення та розкладання може супроводжуватися такими реакціями:



Поява при високих температурах NO_2 серед продуктів розкладання може бути пояснено протіканням реакції:



Оксид натрію, що утворився у процесі розкладання при високих температурах (близьких до температури кипіння 1623 K), може у розплаві частково дисоціювати:



В табл. 1.1 наведено дані характерних температур та кінетичних характеристик термічного розкладання розглядуваних окиснювачів. Слід врахувати, що дані про температуру початку розкладання є відносними, оскільки залежать від умов проведення експерименту, вологості та чистоти зразка, а також точності методу.

Таким чином, нині є дані по термічному розкладанню тільки індивідуальних нітратовмісних окиснювачів та цілковито відсутня інформація про кінетику їх термічного розкладання у сумішах з металевими паливними (АМС, Ti, Zr та ін.) при підвищених температурах нагріву, близьких до температур поверхні горіння розглядуваних ПС ($T_n = 1000 \dots 1100 \text{ K}$ [36, 108]).

Таблиця 1.3

Температура плавлення та розкладання нітратів

Окиснювач	Плавлення, T , К	Розкладання, T , К
LiNO_3	527	563^1 703^2 723^3
	525	638^4 750^5 885^7 908^8
	526	474
$\text{NH}_4 \text{NO}_3$	442,6	483
	443	522^5 562^6 668^8
NaNO_3	581	528
	583	593^1 783^2 808^3 653
	577	793^4 885^5 983^7 1026^8
KNO_3	610	559
	606	633^1 803^2 823^3 673
	605	901^4 915^3 1078^7

PbNO_3	583	613 ¹ 785 ² 833 ³
CsNO_3	687 687	713 ¹ 828 ² 848 ³ 857
$\text{Ca(NO}_3)_2$	834	753 – 773
$\text{Sr(NO}_3)_2$	891 918	853 – 873 945 ⁶ 908 ⁷ 988 ⁸
$\text{Ba(NO}_3)_2$	861 865	828 – 873 878 ⁴ 884 ⁴ 965 ⁸

Примітка. ¹Виділяється 0,0002 % нітритів. ²Виділяється 0,05 % нітритів.

³Виділяється 0,1 % нітритів. ⁴Легке кипіння. ⁵Кипіння. ⁶Сильне кипіння.

⁷Легке виділення нітрозної пари. ⁸Швидке виділення нітрозної пари.

Загальні закономірності спалахування та горіння частинок металів.

Горіння металу – екзотермічний процес, при якому одна з реагуючих речовин – металеве пальне – знаходиться, як правило, в твердому початковому стані, а окиснювач – в газоподібному.

Розглянемо тепловий режим для загального випадку гетерогенної екзотермічної реакції за Франк-Каменецким. Швидкість гетерогенного хімічного процесу визначається двома чинниками – швидкістю проходження реакції і швидкістю підведення реагуючих речовин за рахунок дифузії. При низьких температурах швидкість дифузії вище за швидкість хімічного реагування. В результаті швидкість процесу в цілому лімітується кінетикою реакції. Ця область режимів горіння називається кінетичною областю. При високих температурах навпаки – швидкість хімічних реакцій починає випереджати швидкість дифузії реагентів і реакція переходить в область, яка називається дифузійною.

Кількість теплоти, яка відводиться від поверхні взаємодії, залежить від умов тепловіддачі. Якщо швидкість тепловиділення рівна швидкості тепловідведення, встановлюється стаціонарна температура поверхні. Інакше реагуюче тіло або охолоджується, або розігрівається.

На рис. 1.11 показана залежність гетерогенної реакції W від температури T (крива 1). Швидкість тепловиділення (кількість теплоти, яка виділяється на одиниці поверхні за одиницю часу) пропорційна швидкості хімічної реакції окислення або горіння.

Ділянка A кривої 1 відповідає кінетичній області, де швидкість експоненціально збільшується із збільшенням температури. В цій області швидкість реакції не залежить від швидкості газового потоку.

Ділянка B кривої 1 лежить в дифузійній області, де швидкість реакції відносно слабо росте із збільшенням температури. В цій області швидкість реакції значно залежить від швидкості газового потоку. Чим більше швидкості потоку, тим вище швидкість реакції (пунктирні криві).

На цьому ж рисунку приведено криві тепловідведення від поверхні в результаті теплообміну реагуючого тіла із зовнішнім середовищем. Положення кривих тепловідводу і точок їх перетину з віссю абсцис визначається температурою середовища, з яким проходить теплообмін. Чим крутіше йде крива, тим інтенсивніше проходить теплообмін реагуючого тіла з навколишнім середовищем.

Взаємне розташування кривих теплопритоку 1 і теплообміну 2 визначає стан поверхні і прилеглого до неї газу. Стаціонарне розігрівання поверхні визначається точкою перетину або константою кривих 1 і 2.

Для випадку 1, в якому тепловідведення проходить по кривій a , можливий тільки один стаціонарний режим (точка i), яке відповідає малим розігріванням в кінетичній області. В положенні, яке описується кривою b , можливі три стаціонарні режими, з яких верхній і нижній стійкі, а середній – ні. Настання того або іншого стану відбувається залежно від початкового стану поверхні. Для умов, при яких тепловідведення проходить так, як показано на кривій, можливий тільки один (дифузійний) режим (точка m). Межі між трьома вказаними областями відповідають умовам, коли крива 2 торкається кривої 1. Таке торкання можливе в точках p і q .

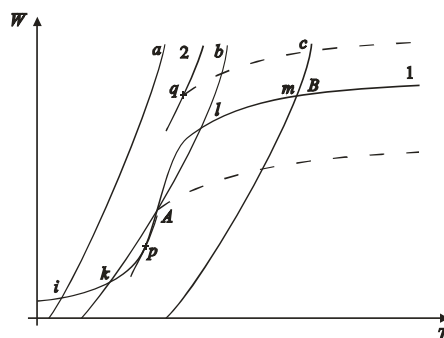


Рис. 1.11. Залежність швидкості гетерогенної реакції від температури.

Якщо холодна поверхня розміщена в реагуючому газовому середовищі, то при зміні параметрів, які впливають на швидкість реакції або умови тепловіддачі, розігрів біля поверхні і макроскопічна швидкість процесу будуть плавно і безперервно змінюватися у межах областей *a* та *b*. Після торкання кривих 1 і 2 в точці *p* відбудеться зміна розігрівання і швидкості реакції – перехід стрибком від перетину типу *k* до перетину типу *m* (зрив теплової рівноваги). Умови торкання кривих теплопритоку і тепловідведення в точці *p* є критичною умовою спалахування твердого тіла. Температура, при якій відбувається торкання, є температурою спалахування металу.

Якщо поверхня, будучи нагрітою, поміщена в холодне газове середовище, то перехід через точку *p* буде для неї нечутливим. Перехід між областями *c* та *b* буде плавним і безперервним: весь цей час спостерігатиметься верхній стаціонарний режим, який відповідає дифузійній області (точки *m* або *l*). При збільшенні інтенсивності тепловідведення, коли крива 2 торкається кривої 1 в точці *q*, відбудеться перехід до нижнього стаціонарного режиму (точка *i*), який відповідає дуже малому локальному розігріванню і кінетичній області. Умова, при якій проходить торкання кривих 2 і 1 в точці *q* – критична умова загасання поверхні, що горить (не ідентична умові спалахування).

Таким чином, спалахування твердого тіла пов'язано з переходом реакції з кінетичної області в дифузійну. Дифузійна область при достатньо сильній екзотермічній реакції є областю значного розігрівання, яке росте із збільшенням швидкості газового потоку. В дифузійній області концентрація реагуючої речовини в об'ємі відрізняється від концентрації біля поверхні; температура поверхні також відрізняється від температури в об'ємі. Перехід реакції з кінетичної області в дифузійну і назад проходить скачками після досягнення критичних умов спалахування або загасання; перехідній області відповідають нестійкі режими.

Математично настання теплового запалювання виражається відомими умовами М. М. Семенова, розробленими їм для гомогенних газових систем:

$$Q_1 = Q_2; \quad \frac{dQ_1}{dT_s} = \frac{dQ_2}{dT_s}, \quad (1.11)$$

де Q_1 та Q_2 – відповідно теплоприток і тепловідведення; T_s – температура поверхні.

Протікання гетерогенних екзотермічних реакцій в загальному випадку ускладнено такими явищами, як зміна об'єму (числа молів) газоподібних компонентів, зміна маси газоподібних компонентів у зв'язку з перетворенням матеріалу поверхні в газоподібні продукти, зміна теплоємності газоподібних компонентів.

Дифузія окремих компонентів газової суміші з різними швидкостями призводить до появи різниці тиску в газовому середовищі і, відповідно, до виникнення, разом з дифузійним потоком, масового (гідродинамічного) потоку. Його значення вперше було підкреслено Стефаном, на ім'я якого він отримав свою назву – стефанівський потік.

Процеси спалахування і горіння металів, крім того, мають свою додаткову специфіку – створення оксидної плівки на поверхні, яка перешкоджає безпосередньому контакту металу з навколишнім середовищем. Тому в більшості випадків швидкість реакції в кожному

момент часу залежить не тільки від температури і концентрації окиснювача в навколишньому середовищі, але і від характеристик оксидної плівки (тобто від передісторії процесу).

В процесі горіння можуть відбуватися такі явища, як зміна структури, плавлення і випаровування оксидної плівки, конденсація продуктів згорання, осадження продуктів горіння на поверхні металу тощо.

Властивості різних металів і оксидних плівок, які утворюються на їх поверхнях, можуть сильно відрізнятися. Тому теоретичні дослідження процесів запалювання і горіння розвиваються, природно, у бік застосування до конкретних металів або пар “метал – окиснювач”, виходячи з властивостей металу, оксидної плівки, закономірностей процесів окислення.

Залежно від властивостей металу і оксидної плівки його горіння в газоподібному окиснювачі може проходити або на поверхні, або в паровій фазі. При цьому горіння металу проходить в паровій фазі, якщо температура кипіння оксиду більше температури кипіння металу. Інакше горіння проходить на поверхні частинки. Це пояснюється тим, що для ряду металів, у тому числі для Al, теплота випаровування оксиду більше теплоти реакції окислення. До класу металів, які горять в паровій фазі, Гласмен відніс Al, Be, Zr, Mg, Li, Si.

Далі було встановлено: якщо температура кипіння металу вище за температуру кипіння оксиду, то це достатня, але не необхідна умова гетерогенного горіння; якщо температура кипіння металу нижче за температуру кипіння оксиду, то це необхідна, але не достатня умова горіння в паровій фазі. Протікання процесу в реальних умовах залежить ще і від тепловтрат із зони полум'я. Тому була запропонована класифікація металів залежно від особливостей їх горіння, згідно з якою всі розглянуті метали розділяються на леткі і нелеткі (табл. 1.4).

Леткі метали. Всі вони мають тиск насиченого пару при 1000 К 133 Па і більше, а також невисоку температуру плавлення. Температура кипіння цих металів значно нижче за температуру кипіння оксиду. До летючих металів відносяться Mg, Li, Na, K, Ca. Критерій Пілінга-Бедворса для таких металів знаходиться у межах 0,45...0,81. Ці речовини легко спалахують і згорають в паровій фазі. Дрібні частинки металів, які входять до цієї групи, горять в дифузійному режимі. Вони мають великі значення відношення площі поверхні до об'єму і швидко нагріваються до плавлення за рахунок конвекції. Кількість оксиду на поверхні невелика; випаровування металу і дифузія його пари на поверхню проходить безперешкодно. Тиск пари металу високий, тому швидкість газофазного окислення велика. Розмір частинок, які можна вважати дрібними, у разі горіння Mg в твердих ракетних паливах складає близько 20...50 мкм. Крупні частинки прогріваються відносно повільно, і на них встигає утворитися помітний шар твердого оксиду. Проте оксид має пористу структуру, і метал, випаровуючись, дифундує через нього в зону реакції, згораючи повільним дифузійним полум'ям. Оксидна плівка в процесі реакції росте. Тепло передається краплі металу, і її температура зростає. При цьому може бути досягнута температура кипіння. Пара металу розриває оболонку оксиду; крапля металу розлітається на дрібні краплі, які згорають аналогічно дрібним частинкам. Частинки Mg розміром порядку 80 мкм можна віднести до крупних.

Будь-який розчинений в металі газ сильно зменшує його температуру кипіння, оскільки парціальний тиск газу, який звільняється, додається до тиску пари металу. В результаті подрібнення великих частинок може проходити при меншій температурі.

Нелеткі метали. До них відносяться Al, Be, Si, Ti, Zr, V. Для них критерій Пілінга-Бедворса β більше одиниці (від 1,45 до 1,73). Ці метали

діляться на 3 групи з урахуванням летючості і розчинності їх оксиду (в метали).

А. Група “нелеткий метал – нерозчинний оксид”. До цієї групи відносяться Al, Be, Si. Температура кипіння оксидів Al та Be вище за температуру кипіння металів, а температура кипіння SiO₂ (3000 K) нижче за температуру кипіння Si (3582 K).

Таблиця 1.4

Класифікація металів і їх властивості

Метал	Властивості		Оксид	Властивості		Співвідношення Пілінга- Бедворса β
	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К		$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	
Летючі метали						
Li	434	1620	Li ₂ O	1700	3200	0,58
Na	371	1156	Na ₂ O	1190	1550(субл.)	0,55
K	337	1052	K ₂ O	800	1750	0,45
Mg	923	1381	MgO	3075	3350	0,81
Ca	1123	1693	CaO	2873	3800	0,64
Нелеткі метали Нерозчинні оксиди						
Al	932	2740	Al ₂ O ₃	2318	3800	1,45
Be	1556	2750	BeO	2823	4123	1,68
Si	1685	3582	SiO ₂	1883	3000	—
Розчинні оксиди						
Ti	1950	3550	TiO ₂	2128	4100	1,73
Zr	2125	4650	ZrO ₂	2960	5200	1,45
Летючі оксиди						
B	2300	3950	B ₂ O ₃	723	2520	—

Крупні частинки нагріваються поволі; за час плавлення на поверхні збільшується захисний шар оксиду, який перешкоджає запалюванню. До таких частинок в умовах горіння у складі твердих ракетних палив можуть бути віднесена частинки алюмінію розміром більше 100 мкм.

Дрібні частинки розплавляються швидше, ще до помітного окислення їх поверхонь. Після спалахування механізм горіння частинки залежить від проходження процесів теплообміну. При цьому можливий такі варіанти.

1. Якщо температура поверхні оксиду не перевищує температури його плавлення, тверда оболонка товщає і далі окислення поступово гальмується.
2. Якщо температура поверхні досягає температури плавлення оксиду, то дифузія через плівку рідкого оксиду є стадією, яка лімітує швидкість подальшого окислення. Вона проходить швидше, ніж дифузія через твердий оксид. В цьому випадку відбувається поверхнєве горіння при частковому випаровуванні оксиду. Шар рідкого оксиду зберігається на краплі металу по мірі вигорання частинки. В кінцевому результаті залишком від частинки буде крапля оксиду. Якщо частинка гасне до вигорання всього металу, то в результаті утворюється товстостінна оболонка оксиду, яка оточує пушинку оксиду.
3. Якщо в металі розчинено якусь кількість газів, то ці гази, випаровуючись з розчину, можуть роздути оболонку рідкого оксиду. Проте кисень може дифундувати через оболонку. Тому метал, що залишився, вигорає в середині порожнистої пушинки по моделі поверхневого горіння. В кінці горіння утворюється порожниста пушинка оксиду.
4. Якщо температура навколишнього середовища і час перебування частинки в ньому достатньо велика, то метал в середині оксидної оболонки може нагрітися до температури кипіння, перегрітися і тиском пари розірвати оболонку. Краплі металу, що горить, які утворилися при дробленні, горять відповідно до парофазного дифузійного механізму, характерного для дрібних частинок летких металів. Проте цей механізм неможливий для кремнію, оскільки температура полум'я, лімітована температурою кипіння оксиду, не може бути вище за температуру кипіння кремнію.

Б. Група “нелеткий метал – розчинний оксид”. До цієї групи відносяться Zr і Ti. Титан і цирконій здатні утворювати твердий розчин оксиду в металі. Тому при їх окисленні відсутня чітка межа між оксидом і металом. Кисень може дифундувати через оксид з кінцевою швидкістю. Температури кипіння оксидів Zr і Ti вище, ніж температури кипіння металів. Таким чином, для них виконується умова парофазного горіння. Проте реальне здійснення парофазного горіння для цих металів сумнівно, оскільки температури кипіння металу і оксиду близькі. Радіаційні втрати не дають можливість розвитку дифузійного полум'я.

Дрібні частинки плавляться раніше, ніж на їх поверхні утворюється товстий шар оксиду. При горінні краплі здійснюється повільна поверхнева реакція, яка лімітується дифузією кисню і металу через оксид. Як і при горінні алюмінію, важливу роль в механізмі процесу грають інтенсивність тепловтрат з поверхні частинки і результуюча температура поверхні.

1. Якщо теплові втрати настільки великі, що температура оксиду не досягає температури плавлення, продовжується повільне горіння – окислення, лімітоване дифузією кисню і металу через оксидну плівку. Крапля зменшується, а плівка оксиду товщає. Якщо процес триває достатньо довго, весь метал вигоряє, і кінцевий продукт є товстостінною пушинкою оксиду приблизно такого ж розміру, як початкова частинка.
2. Якщо температура оксиду досягає температури плавлення, оболонка плавиться і прилипає до краплі. Поверхнєве окислення стає більш активним, оскільки дифузійний опір оксидної плівки зменшується. Процес дифузії металу і кисню через рідкий оксид лімітує швидкість горіння. Проте при цьому не випаровується оксид, унаслідок чого зменшуються розміри частинки. Кінцевим продуктом є тверда пушинка оксиду меншого розміру, ніж початкова частинка. Якщо в металі розчинені гази, це може привести до роздування оксидної оболонки.

3. Якщо температура краплі в середині оксидної оболонки досягає температури кипіння, оболонка вибухає і утворюються краплі відповідно до дифузійного механізму (цей механізм, як вже наголошувалося, маловірогідний і може бути реалізований у разі дуже великих концентрацій дрібних частинок у високотемпературному полум'ї).

Крупні частинки до плавлення покриваються шаром оксиду, який утворює з металом твердий розчин. Через цей твердий шар проходить взаємна дифузія кисню і металу, яка призводить до повільного поверхневого окислення. При горінні за рахунок зворотного потоку тепла до металу останній може розплавитися. Оскільки між металом і оксидом немає відчутної поверхні розділу, то в процесі плавлення крихка оксидна плівка руйнується і частинка розпадається на дрібні краплі, можливо, пов'язані з шматками оксиду. Ці краплі продовжують горіти відповідно до одного з механізмів горіння дрібних частинок.

В. Група “нелеткий метал - летючий оксид”. До цієї групи відноситься бор. При горінні він стає твердим, за винятком дуже високих температур навколишнього середовища. Вплив розмірів частинок на процес горіння відсутній, дроблення при горінні не спостерігається. Стан оксиду залежить від конвективного теплообміну з навколишнім середовищем і радіаційних втрат з поверхні частинки. Можливі три варіанти горіння.

1. Якщо теплові втрати настільки великі, що температура оксиду менше температури його плавлення (723 К), то швидкість горіння лімітується дуже повільним процесом дифузії кисню через твердий оксид. Шар оксиду товщає, і швидкість горіння зменшується, якщо горіння взагалі відбувається. В умовах ракетного двигуна час перебування в камері згорання при такому механізмі горіння може виявитися значно менше часу, необхідного для повного згорання частинки.

2. Якщо оксид досягає точки плавлення, то швидкість горіння лімітується дифузією через рідку оксидну плівку і значно вища, ніж у першому випадку. Унаслідок випаровування оксиду розмір частинки поступово зменшується.

3. Якщо температура рідкої оксидної плівки досягає температури кипіння (2520 K), то швидкість горіння може лімітуватися як потовщенням рідкої плівки, так і швидкістю дифузії парофазного оксиду і продуктів його дисоціації з поверхні частинки. Якій з цих процесів дасть домінуючий внесок, залежить від кількості тепла, необхідного для випаровування оксиду з поверхні, який потрапляє туди унаслідок теплообміну з навколишнім середовищем.

Відзначимо, що пара води у навколишньому середовищі прискорює випаровування оксиду за рахунок утворення легко киплячої метаборної кислоти HBO_2 .

Слід відмітити, що враховуючи складність процесів горіння та різноманітності чинників, які впливають на них, уявлення про механізм горіння різних металів постійно уточнюються та доповнюються.

Нині дані по займанню та горінню частинок АМС у різних окиснювальних середовищах вельми обмежені [2, 14, 36, 50, 65, 75, 83, 97, 100, 104, 122, 156, 163, 166, 170]. Нижче наводиться аналіз цих даних по температурі займання та часу згорання частинок АМС у газоподібних продуктах, включаючи повітря, основою яких є суміш газів O_2 та N_2 .

В результаті проведених досліджень встановлено, що спалахування та горіння частинок АМС у розглядуваних окислювальних середовищах є складним та маловивченим. Існують, принаймні, дві точки зору на горіння частинок сплаву. По одній з них процес згорання частинки АМС протікає у дві стадії: вигорання магнію з частинки сплаву та горіння розплавленої краплі алюмінію, що залишилася. Обидві фази горіння проходять у паровій фазі (рис. 1.12).

За результатами досліджень горіння обох компонентів АМС починається одночасно, але магній вигоряє швидше, ніж алюміній. На противагу цьому існує точка зору, що при горінні АМС спочатку вигоряє більш леткий магній (парофазним полум'ям), а нелеткий алюміній потім розсіюється у вигляді дрібних частинок, що догорають. Крім цього, частинки АМС, що містять менше 20 % Mg, горять як частинки алюмінію, а при вмісті Mg більше 20 % – як частинки магнію. Отримано, що затримка спалахування частинок порошку сплаву 30 % Mg + 70 % Al розміром 54...68 мкм у окислювальному середовищі $\text{CO}_2 + 0,78\text{O}_2$ при температурі 2800 К, склала 3,5 мс (затримка спалахування частинок Al того ж розміру складала 6,1 мс, а магнію – 2,3 мс).

Згідно другій точки зору має місце сумісне випаровування та вигорання обох частинок. При цьому встановлено почергове випаровування магнію та алюмінію з частинки та повну відсутність у парі складних молекул на основі Mg та Al.

При дослідженні горіння частинок АМС у полум'ї горілок встановлено, що продукти згорання складаються головним чином з шпінелі MgAl_2O_4 (табл. 1.5).

Добавка до АМС присадок Li, B, Ti, Zn, V, Mo, Cr, Mn у кількості 1...2 % знижувала швидкість горіння частинок у 5...6 разів.

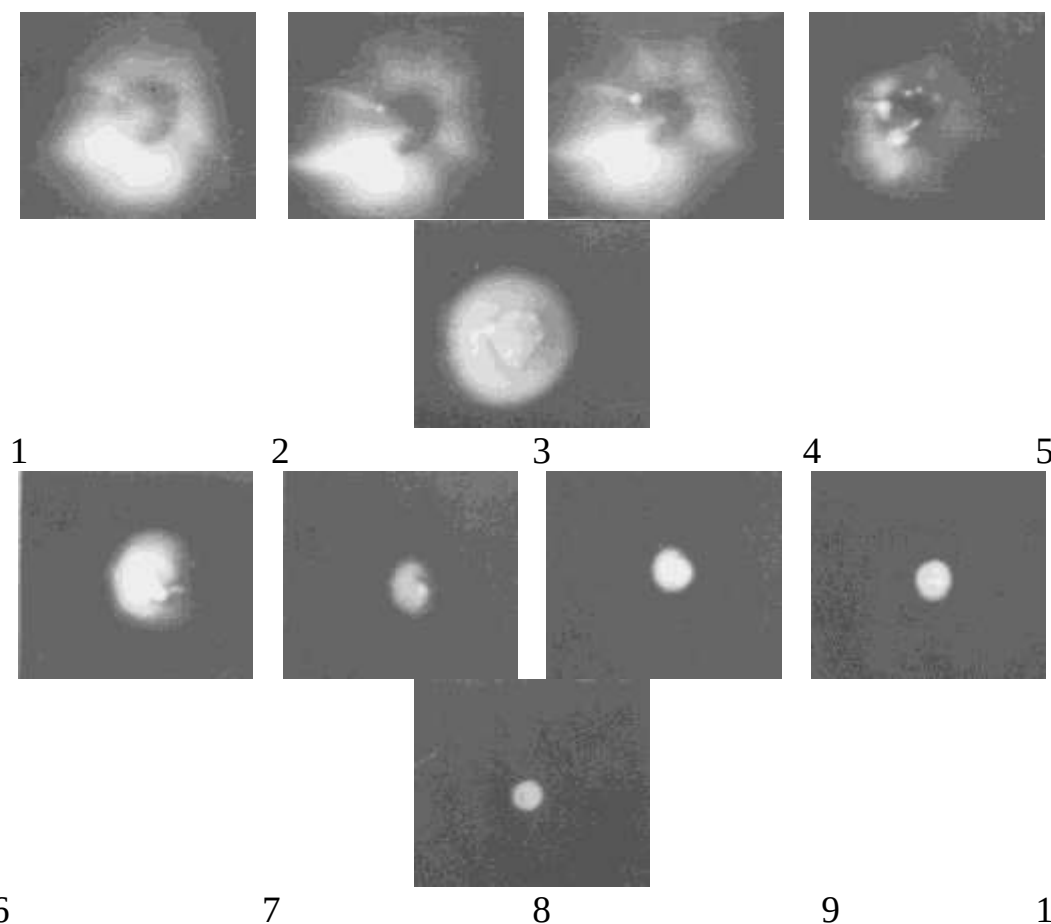


Рис. 1.12. Кадри мікрокінозйомки процесу горіння частинок сплаву 30 % алюмінію + 70 % магнію при атмосферному тиску у суміші, що містить по об'єму 15 % кисню та 85 % аргону: 1 – 5 – перша стадія горіння частинки, коли з неї практично вигоряє магній; 6 – 10 – друга стадія горіння частинки, коли з неї вигоряє алюміній.

Таблиця 1.5

Склад продуктів згоряння АМС

Склад АМС	Основні оксиди	Вторинні оксиди
Al	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
Al – 5 % Mg	γ -Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
Al – 12 % Mg	MgAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃
Al – 36 % Mg	MgAl ₂ O ₄	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al – 43 % Mg	MgAl ₂ O ₄	γ -Al ₂ O ₃ , MgO
Al – 50 % Mg	MgAl ₂ O ₄ , MgO	γ -Al ₂ O ₃
Al – 55 % Mg	MgAl ₂ O ₄ , MgO	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃
Al – 80 % Mg	MgO	MgAl ₂ O ₄
Al – 90 % Mg	MgO	MgAl ₂ O ₄
Mg	MgO	—

При дослідженнях процесу горіння одиничних нерухомих частинок АМС за допомогою швидкісної кінозйомки та малоінерційних термопар було встановлено, що механізм спалахування цих частинок у сумішах кисень – аргон у повітрі, водяній парі та вуглекислому газі має велику схожість з механізмом спалахування чистого магнію, тобто початку процесу спалахування частинок передують окислювальні реакції, що протікають на їх поверхні.

Згідно з результатами вимірювання температури частинок малоінерційними термопарами температура у момент спалахування слабо залежить від співвідношення компонентів у АМС, якщо у ньому міститься менше 50 % Al. При вмісті Al більше 50 % температура поверхні частинок у момент спалахування сильно залежить від співвідношення компонентів. Це показує, що при малому вмісті алюмінію у сплаві протікання процесу спалахування визначається властивостями магнію, та лише при вмісті Mg менше 50 % на процес спалахування починає впливати алюміній, що знаходиться у частинці.

Характер процесу горіння частинок АМС у сильному ступені залежить від співвідношення компонентів у сплаві та параметрів окислювального навколишнього середовища.

Процес горіння АМС, що містять менше 80 % Al, у повітрі та сумішах кисню з аргонем є двостадійним та безперервним. Отримані знімки показують, що на першій стадії горіння виникає неоднорідна по своїй структурі зона свічення, що складається з системи струменів, які відтікають від поверхні частинки; сама частинка, що знаходиться у центрі зони, не змінює своїх геометричних розмірів на протязі всієї першої стадії, хоча у передполум'яний період внаслідок термічного розширення та плавлення вона збільшується у розмірі.

Зона свічення, що характерна для першої стадії, довгий час не змінюється, але коли процес вигорання магнію закінчується, вона зменшується, наближаючись до поверхні частинки.

У період зменшення зони свічення на поверхні частинки виникають невеликі осередки, температура яких більш висока, ніж решти поверхні. При подальшому зменшенні зони свічення кількість осередків на поверхні частинки збільшується.

На другій стадії частинку оточує більш ярка, рівномірна по свіченню зона, менша за розміром, ніж на першій стадії.

Кінокадри показують, що на початку другої стадії оксидна оболонка, що утворюється після вигорання магнію, плавиться та зливається з краплею.

Полум'я, що оточує частинку на другій стадії, по структурі має велику схожість з дифузійним полум'ям, яке оточує краплю вуглеводневого палива.

За характерний розмір зони горіння у цьому випадку можна брати середній радіус зони свічення, що оточує частинку.

У зоні свічення спостерігається процес утворення крупних частинок оксидів.

На другій стадії зона свічення по мірі вигорання алюмінію звужується, одночасно зменшується й сама частинка. Залишок, що утворюється після згорання частинки, довгий час випромінює.

Таким чином, залежність відношення радіуса зони свічення до початкового радіуса частинки від відносного часу горіння частинок АМС є більш складною, ніж у чистих магнію та алюмінію (рис. 1.13). При спалахуванні частинки сплаву 30 % Al – 70 % Mg у повітрі відношення r_c / r_0 за вельми короткий проміжок часу ($\approx 10^{-4}$ с) досягає максимального значення (аб). Потім значний час це відношення практично не змінюється (плато бв). Коли процес вигорання Mg з частинки закінчується, відношення r_c / r_0 починає зменшуватися до мінімуму (точка г). Далі у момент початку

горіння алюмінію воно знову різко зростає (ділянка гд), досягаючи максимуму (точка д). По мірі вигорання алюмінію відношення r_c / r_0 монотонно зменшується (де), наближаючись по величині до розміру частинки оксиду, що світиться, яка залишилася після завершення процесу горіння. Характер зміни відношення $r_c / r_0 = f(\theta)$ при зміні концентрації кисню у середовищі зберігається для частинок сплавів, що містять не більше 80 % Al. На стадії стаціонарного вигорання магнію з частинки відношення r_c / r_0 зменшується із зменшенням концентрації кисню у середовищі та вмісту у сплаві. Якщо у кінці вигорання Mg з частинки відношення r_c / r_0 зменшується до одиниці (зона свічення зникає, то настає розщеплення частинки з подальшим догоранням крапель, що утворилися).

Процес горіння частинок АМС, що містить 80 % та більше Al у повітрі у більшості випадків є двостадійним та переривчастим (рис. 1.14). При переході горіння від першої до другої стадії зона свічення звужується до розміру частинки, що існувала на першій стадії (ділянка гд), та процес горіння припиняється. Вигорання алюмінію починається лише після повторного спалахування частинки (ділянка де); розщеплення, як правило, у цьому випадку не відбувається. Частинки, процес повторного спалахування яких не відбувся, являють собою порожнисті пористі оксидні оболонки, в середині яких містяться краплі алюмінію, що не згоріли.

Частка частинок АМС, що розщепилися при горінні у повітрі, як показали експерименти, залежить від співвідношення компонентів у сплаві та режиму нагріву частинок (рис. 1.15).

Горіння частинок АМС при будь-якому співвідношенні компонентів у середовищі водяної пари суттєво відрізняється від горіння у сумішах кисень – аргон та у повітрі (рис. 1.16).

Відмінність полягає у тому, що оксидна плівка, яка утворилася на першій стадії, руйнується воднем, який утворюється при реакції з водою,

утворюючи корал. Алюміній, що залишився, спалахує через деякий час після завершення першої стадії. При цьому процес його вигорання має велику схожість з гетерогенним процесом горіння, що протікає повільно.

Встановлено, що двостадійність процесу горіння частинок АМС зберігається при будь-якому співвідношенні компонентів у сплаві. При цьому час затримки спалахування залишку частинки сплаву на другій стадії у середовищі H_2O складав $10^{-2} \dots 10^{-3}$ с.

При цьому, як показує аналіз існуючих даних, нині найбільш докладно досліджені процеси високотемпературного окиснення, спалахування та горіння у різних окиснювальних середовищах таких важливих металевих паливних, як Al, Mg, Ti та Zr. Що стосується даних по процесам займання та горіння частинок порошків АМС у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) з врахуванням впливу його дисперсності та зовнішніх умов (температури нагріву, зовнішнього тиску, складу навколишнього середовища) на такі важливі характеристики, як температура займання та час горіння частинок АМС, то вони відсутні.

Теоретичні методи розрахунку пожежонебезпечних характеристик процесу горіння ПС. Нині теоретичні методи розрахунку основних пожежонебезпечних характеристик процесу горіння різних піротехнічних сумішей (температури продуктів згоряння та вмісту в них високотемпературного конденсату, швидкості розвитку горіння), до яких відносяться також розглядувані ПС, широко використовуються на стадії проектування та стендових випробувань піротехнічних виробів, що розроблюються.

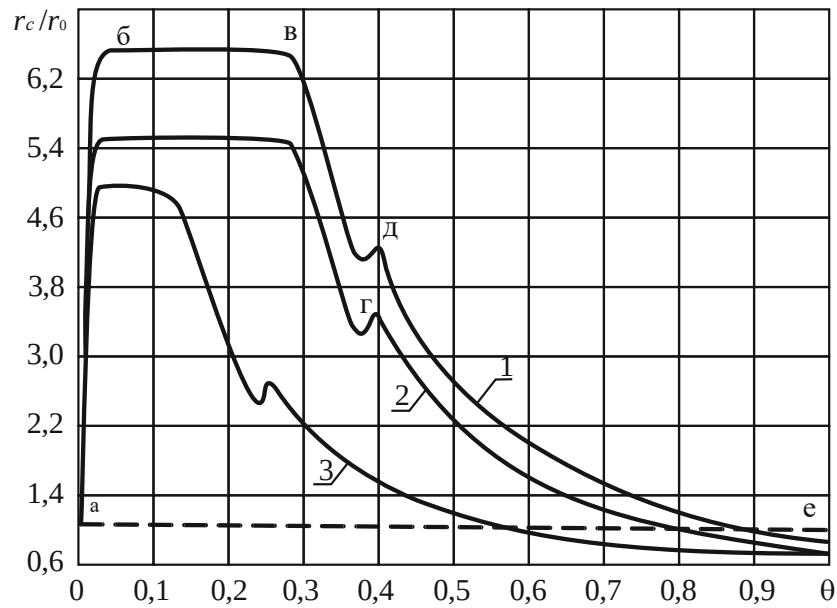


Рис. 1.13. Залежність відношення радіуса зони свічення до початкового радіуса частинки АМС у від відносного часу її горіння: 1 – горіння сплаву 30 % Al + 70 % Mg у повітрі; 2 – горіння сплаву 30 % Al + 70 % Mg у суміші 15 % O₂ + 85 % Ar; 3 – горіння сплаву 50 % Al + 50 % Mg у повітрі.

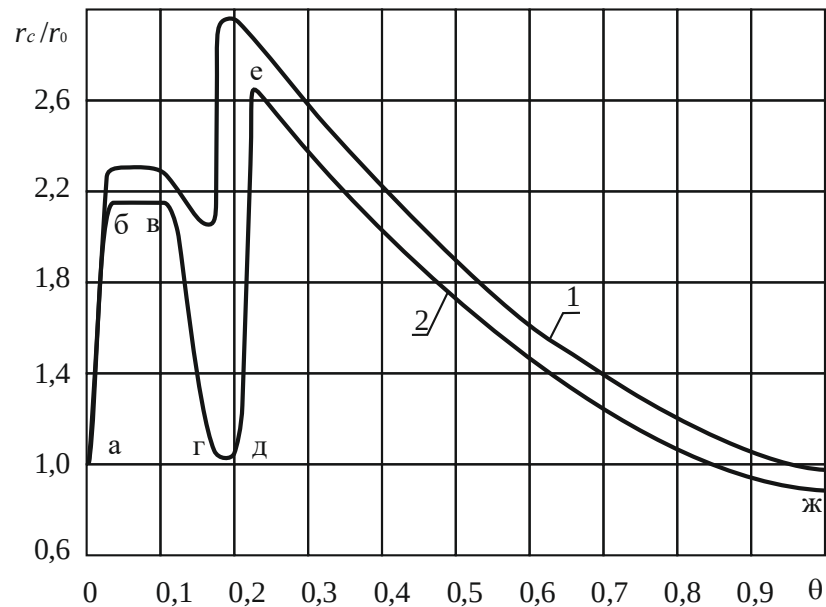


Рис. 1.14. Залежність відношення радіуса зони свічення до початкового радіуса частинки сплаву 80 % Al + 20 % Mg від відносного часу її горіння у повітрі: 1 – безперервне горіння; 2 – переривчасте горіння.

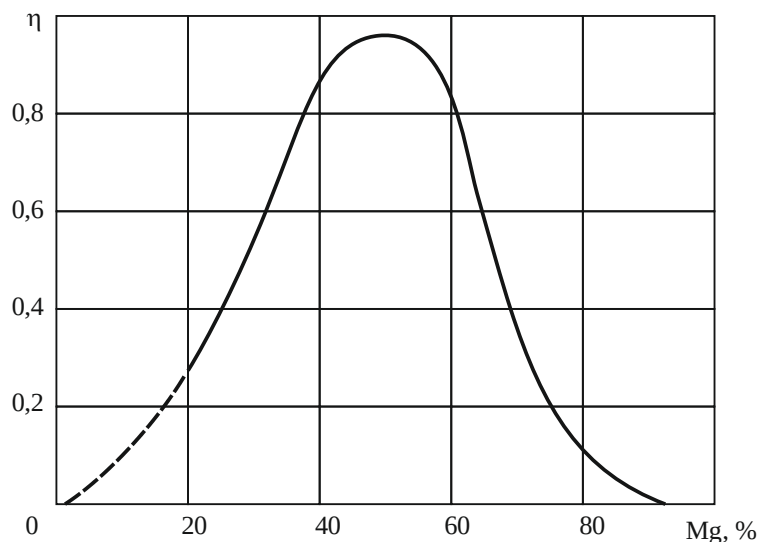


Рис. 1.15. Залежність частки частинок АМС, що розщепилися при горінні у повітрі, від вмісту Mg у сплаві.

При цьому розрахунки температури та складу продуктів згорання сумішей 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. Крім цього, високі температури горіння та хімічна активність продуктів згорання утруднюють їх експериментальне визначення. Тому термодинамічні методи [3, 43, 44, 120, 140, 161], які ідеалізують процес горіння, є основним засобом отримання інформації про температуру та склад продуктів згорання різних сумішей. При цьому успішно термодинамічні методи були використані для розрахунку температури та складу продуктів згорання піротехнічних нітратно-металевих сумішей (сумішей порошків металевих паливних (Mg, Al, Ti, Zr та ін.) з нітратомісними окиснювачами (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) та добавками органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену та ін.)) [33, 36, 96, 99, 101, 102, 108, 168]. Що стосується

розглядуваних ПС, то дані по термодинамічним розрахункам вказаних характеристик відсутні.

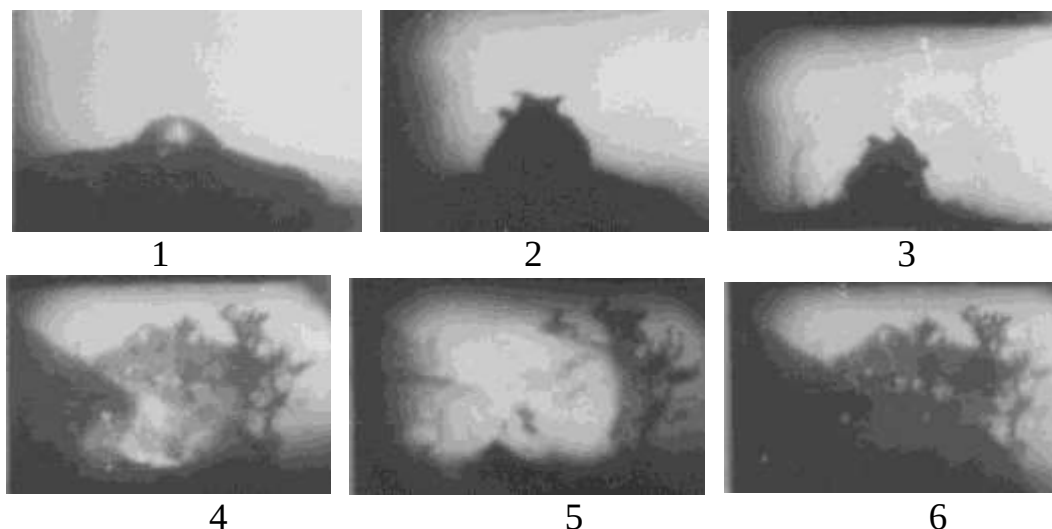


Рис. 1.16. Кадри мікрокінозйомки процесу горіння частинок сплаву 40 % алюмінію + 60 % магнію при атмосферному тиску у навколишньому повітрі у присутності парів H_2O , який закінчується їх вибуховим руйнуванням: 1 – 3 – перша стадія горіння частинки, коли утворюється оксидна плівка; 4 – 6 – друга стадія, коли оксидна плівка руйнується воднем, який утворюється при реакції з водою, утворюючи корал, який потім вибухонебезпечно руйнується.

Одним з важливих параметрів, що характеризують пожежонебезпечні властивості піротехнічних виробів з ПС при їх передчасному спрацьовуванні (наприклад, в умовах пожежі у складських приміщеннях, де вони зберігаються, при їх транспортуванні в умовах локальних нагрівів поверхні виробів, а також в умовах пострілу та польоту тощо) є швидкість горіння ПС, яка визначає, в цілому, час спрацьовування виробів та характеризує характер розвитку горіння сумішей у вказаних умовах (підвищення температури нагріву та зовнішні тиски). Це пов'язано з тим, що при виникненні та розвитку горіння ПС у замкненому, ізолюваному об'ємі утворюється велика кількість високотемпературних газоподібних та

конденсованих продуктів згоряння, температура та тиск яких постійно зростають. В результаті прискорюється процес їх горіння (суттєво збільшується швидкість горіння сумішей із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску) з подальшим швидким руйнуванням виробів та утворенням багаточисельних чинників пожежі для оточуючих об'єктів та обслуговуючого персоналу тощо (рис. 1.1, 1.2). Тому важливо знати як та з якою швидкістю протікає процес горіння ПС у вказаних умовах. Останнє необхідно для прогнозування часу горіння ПС в залежності від технологічних чинників (співвідношення та дисперсності компонентів, коефіцієнта ущільнення) та зовнішніх умов (температури нагріву, тиску навколишнього середовища), а також для визначення областей стійкого, стабільного розповсюдження горіння по ПС та його можливі граничні режими в цих умовах. Це дозволяє на стадії проектування та стендових випробувань виробів з ПС розрахунковим шляхом вибрати оптимальні режими їх згоряння в умовах їх передчасного спрацьовування при зовнішній термодії, що не призводять до руйнування виробів та виникнення різних пожежонебезпечних ситуацій.

Нині найбільш докладно в теорії горіння піротехнічних сумішей вивчені суміші магній + нітрати лужних та лужноземельних металів + органічні добавки [36, 92, 93, 95, 108, 112, 168].

Складність та різноманіття чинників, що визначають швидкість горіння багатокомпонентних піротехнічних сумішей, ще не дозволяють в даний час розглядати процес їх горіння в цілому. Тому найбільш докладно були розглянуті достатньо добре вивчені двокомпонентні піротехнічні суміші магній + нітратовмісний окиснювач (нітрати натрію, калію, стронцію та барію), характерною особливістю яких є наявність на поверхні горіння розплавленого шару окиснювача, що газифікується. При цьому в основу цих досліджень була покладена модель Лейпунського-Новожилова [138, 151], що успішно використовується для сумішевих систем з нелетким паливом

та окиснювачем, що газифікується. В цій моделі приймається наступна схема процесу горіння: газоподібні продукти розкладання окиснювача захоплюють частинки пального в газову фазу; при русі частинок пального в газоподібному окиснювачі на їх поверхні відбувається хімічна реакція окиснення, тепло від якої йде на нагрів оточуючого газу і газифікацію нових порцій окиснювача. При цьому вся область горіння розбивається на три зони: тверда фаза, де $T_0 \leq T \leq T_n$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T < T_z$ (немає виділення тепла); газова фаза, де $T \geq T_z$ (є тепловиділення). Тут T_n – температура поверхні; T_z – температура займання.

Що стосується розглядуваних ПС, то нині взагалі відсутні будь-які наближені розрахунки швидкості їх горіння, в першу чергу, внаслідок відсутності систематизованих даних про кінетику термічного розкладання окиснювача, високотемпературного окиснення та займання частинок порошку АМС у продуктах їх розкладання при підвищених температурах нагріву, які притаманні реакційним зонам к-фази розглядуваних сумішей, поведінку частинок АМС, що займались на поверхні горіння, та їх згорання у вказаних продуктах в зоні полум'я, а також щодо даних по температурі продуктів їх згорання та вмісту у них високотемпературного конденсату у кінці зони впливу.

Результати існуючих експериментальних досліджень з впливу технологічних параметрів та зовнішніх умов на швидкість горіння ПС. Багаточисельні дослідження піротехнічних нітратно-металевих сумішей, до яких відносяться й розглядувані ПС, показують, що їх пожежобезпека при різних зовнішніх умовах найбільш суттєво залежить від режимів виникнення та розвитку горіння сумішей в цих умовах (стійкість горіння, припинення горіння або вибухонебезпечний розвиток). При цьому основною характеристикою процесу горіння сумішей, що визначає вказані режими горіння, є швидкість горіння (u). Однак, незважаючи на те, що

експериментальним дослідженням швидкості горіння сумішей присвячено багато робіт, багато важливих питань вивчення швидкості горіння сумішей залишаються маловивченими (наприклад, залежності швидкості горіння сумішей від різних зовнішніх впливів (підвищені температури нагріву (T_0), зовнішні тиски (P) тощо), вплив на них різних технологічних чинників (коефіцієнта надлишку окиснювача (α), дисперсності порошків металічних палив (d_m) та окиснювачів (d_N), коефіцієнта ущільнення (K_v) тощо)). Це обумовлено тим, що кількість параметрів, які впливають на швидкість горіння сумішей набагато більше, ніж для інших типів систем (наприклад, гомогенних газових сумішей, летких ВР та ін.) [4, 16, 20, 28, 73, 131, 135, 138, 145-148, 151, 161, 162, 164, 174, 184, 185], і тому вплив багатьох з них ще не вивчений. Крім того, необхідно підкреслити, що кожний з цих параметрів впливає на швидкість горіння сумішей не ізольовано від інших, а у тісному зв'язку з ним. При цьому, в залежності від поведінки швидкості горіння сумішей із змінами температури, тиску та інших чинників можуть спостерігатися нестійкі та вибухонебезпечні режими горіння сумішей: швидке затухання або різке самоприскорення, що переходить у вибух. Особливу увагу заслуговує розгляд залежностей $u(T_0)$ та $u(P)$, оскільки для них в умовах зовнішніх термодій на піротехнічні вироби зміни T_0 та P суттєво впливають на розвиток процесу горіння сумішей при вимушеному їх спрацьовуванні.

Нині найбільш повно експериментально досліджень вивчені залежності швидкості горіння від вказаних вище технологічних чинників та параметрів зовнішніх дій для ущільнених сумішей з порошків металевих палив (Mg, Al, Ti, Zr та ін.), нітратомісних окиснювачів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) та добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену та ін.), систематизація та аналіз яких докладно викладено у роботах [36, 37, 92-96, 102, 105, 107, 108-112, 140, 168, 186-188]. Нижче наводиться аналіз існуючих експериментальних даних по швидкості

горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, кількість яких нині вельми обмежена.

Залежність швидкості горіння від технологічних чинників. Важливе значення для практичного використання ПС має розмір області зміни коефіцієнта надлишку окиснювача α , де може здійснюватися стійкий невибухонебезпечний режим їх горіння (рис. 1.17). Інформацію про цю область дають концентраційні межі горіння сумішей ($\alpha_{ВПГ}$ – верхня концентраційна межа горіння (надлишок металевого пального); $\alpha_{НПГ}$ – нижня концентраційна межа горіння (надлишок окиснювача)), які нині є найменш вивченими. Так для сумішей: АМС + NaNO_3 – $\alpha_{ВПГ} = 0,18$ та $\alpha_{НПГ} = 6,1$; АМС + KNO_3 – $\alpha_{ВПГ} = 0,35$ та $\alpha_{НПГ} = 4,2$; АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\alpha_{ВПГ} = 0,27$ та $\alpha_{НПГ} = 6,3$. При цьому значення швидкості горіння при співвідношеннях компонентів, які близькі до $\alpha_{ВПГ}$, перевищують її значення при відношеннях компонентів, які близькі до $\alpha_{НПГ}$ у 3...7 разів. Крім цього, максимальна швидкість горіння $u_{\max}$ при горінні сумішей досягається при $\alpha = \alpha_{u_{\max}} < 1$ ($\alpha = 1$ – стехіометрична суміш): АМС + NaNO_3 – $\alpha_{u_{\max}} = 1,53$; $u_{\max} = 1,65 \cdot 10^{-2}$ м/с; АМС + KNO_3 – $\alpha_{u_{\max}} = 0,72$; $u_{\max} = 7,2 \cdot 10^{-2}$ м/с; АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\alpha_{u_{\max}} = 0,81$; $u_{\max} = 10,3 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Як показують дослідження, швидкість горіння сумішей суттєво залежить від розміру частинок АМС (табл. 1.6). Результати вимірювання швидкості горіння в залежності від дисперсності порошку АМС показують, що із зменшенням діаметра частинок металу d_m від 260 мкм до 54 мкм швидкість горіння збільшується у 1,5...3 разу. При цьому матеріал оболонки суттєво впливає на швидкість горіння сумішей: суміш без оболонки горить у 1,7...1,9 раз швидше, ніж з оболонкою; при цьому при заміні менш теплопровідної оболонки (паперової) на більш теплопровідну (мідну) швидкість горіння збільшується у 1,3...1,5 разу тільки для суміші АМС +

NaNO_3 , а горіння сумішей $\text{AMC} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{AMC} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при підвищенні теплопровідності оболонки взагалі затухає.

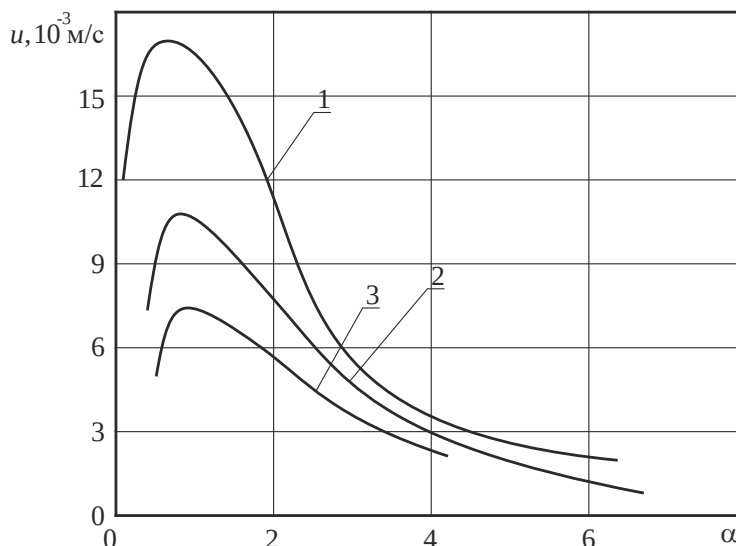


Рис. 1.17. Залежність швидкості горіння сумішей від вмісту у них АМС ($d_m = 94$ мкм; $d_N < 250$ мкм; $K_V = 0,8$; діаметр зразка $2,45 \cdot 10^{-2}$ м; оболонка паперова; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – АМС + NaNO_3 ; 2 – АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 3 – АМС + KNO_3 .

Залежність швидкості горіння від параметрів зовнішніх впливів. До числа найбільш важливих параметрів зовнішніх дій, що призводять до пожежовибухонебезпечного спрацьовування піротехнічних виробів при їх зберіганні, транспортуванні або застосуванні, відносяться температура нагріву та зовнішній тиск. Це обумовлено тим, що при перевищенні вказаними параметрами деяких критичних значень відбувається спалахування та розвиток вибухового горіння зразків ПС, якими споруджаються вироби.

Залежність швидкості горіння від температури нагріву – це, в першу чергу, експлуатаційна характеристика сумішей, яка визначає як температурно-кліматичні зони можливого їх штатного застосування, так й умови їх передчасного спрацьовування при інтенсивних зовнішніх

термовпливах (наприклад, в умовах пожежі, екстремальних умов експлуатації тощо).

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

Таблиця 1.6

Значення швидкості горіння ($u \cdot 10^3$ м/с) стехіометричних сумішей при різних дисперсностях металевого пального та матеріалу оболонки ($d_m = 94$ мкм, $K_Y = 0,8$; діаметр зразків $1,5 \cdot 10^{-2}$ м; $T_0 = 293$ К; $P = 10^5$ Па)

Суміш	d_m , мкм	Оболонка			
		Без оболонки	Паперова	Сталева	Мідна
АМС + NaNO_3	260	3,7	2,2	2,9	3,3
	135	4,8	2,8	3,4	4,1
	94	5,4	3,2	3,5	4,9
	54	6,1	3,6	4,6	5,1
АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	260	1,8	1,0	Горіння затухає	Горіння затухає
	135	3,1	1,8		
	94	3,9	2,1		
	54	3,6	2,7		
АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	260	1,4	0,8	Горіння затухає	Горіння затухає
	135	1,9	1,1		
	94	2,2	1,3		
	54	3,7	2,1		

Для екстраполяції експериментальних залежностей $u = f(T_0)$ використовують різні функціональні зв'язки (лінійні, ступеневі тощо), вид яких звичайно залежить від моделі горіння, прийнятої для опису процесу горіння тієї або іншої системи. З другого боку, стійкість стаціонарних режимів горіння сумішей визначається в першому наближенні двома

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

Результати експериментальних досліджень залежностей $u(T_0)$ для сумішей АМС + NaNO_3 в діапазоні температур $T_0 = 293 \dots 573$ К для різних значень коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,2 \dots 4,0$ представлені у табл. 1.7.

З табл. 1.7 видно, що при атмосферному тиску збільшення T_0 аж до 573 К призводить до зростання швидкості горіння, причому із збільшенням T_0 спостерігається підсилення залежності $u = f(T_0)$. Навіть значне збільшення α (від 0,2 до 4,0) слабо відображається на характері залежності $u = f(T_0)$. При цьому характер впливу α на вказану залежність більш помітний: із зростанням α величина β зменшується.

Таблиця 1.7

Вплив α на значення температурного коефіцієнта для сумішей АМС + NaNO_3 ($d_m = 94$ мкм; $d_N < 250$ мкм; $P = 10^5$ Па)

α	$\beta, 10^{-3} \text{ K}$
0,2	5,07
0,4	4,83
0,6	4,15
1,0	3,74
1,4	3,17
2,0	2,94

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

Для піротехнічних сумішей (також, як і для гомогенних вибухових речовин і гомогенних газових сумішей) реальну криву $u = f(P)$ звичайно апроксимують ступеневою функцією $u = bP^\nu$.

При цьому переваги двочленних апроксимацій для залежності $u = f(P)$, наприклад, $u = a + bP$ або $u = a + bP^\nu$ та $\frac{1}{u} = \frac{a}{P} + \frac{b}{P}$ не є очевидними, оскільки вони хоча й охоплюють більш широкий діапазон тиску, проте значно простіше користуватимуся одночленною апроксимацією, наприклад, розбивши весь діапазон зміни тисків на необхідну кількість ділянок.

В результаті досліджень залежності $u = f(P)$ для суміші АМС + NaNO_3 було встановлено, що швидкість горіння суміші в діапазоні $P = 10^5 \dots 1,2 \cdot 10^7$ Па зростає із збільшенням тиску, а характер функції $u = f(P)$ підкорюється ступневому закону (табл. 1.8).

З табл. 1.8 видно, що співвідношення між NaNO_3 та АМС не робить сильного впливу на величину показника ν в законі горіння $u = f(P)$, тобто практично не відбивається на характері залежності.

Таблиця 1.8

Значення постійних u_a (10^{-3} м/с) та ν в законі горіння $u = u_a \cdot P^\nu$ для сумішей АМС + NaNO_3 ($d_m = 94$ мкм; $d_N < 250$ мкм; $T_0 = 293$ К)

α	u_a	ν
0,25	2,4	0,18
0,63	2,8	0,19
0,95	4	0,21
1,50	1,7	0,23

Було також показано, що залежності $u = f(P)$ для сумішей АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ також підпорядковуються ступеневому закону (табл. 1.9). При цьому було встановлено, що за ступенем впливу P на характер залежності $u = f(P)$ вказані суміші розташовуються у наступний ряд:

$$\text{АМС} + \text{NaNO}_3 < \text{АМС} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 < \text{АМС} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2. \quad (1.12)$$

Таблиця 1.9

Значення постійних u_a та ν в законі горіння для стехіометричних сумішей АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($\alpha = 1,0$; $d_m = 94$ мкм; $d_N < 250$ мкм; $T_0 = 293$ К)

Суміш	$u_a, 10^{-3}$ м/с	ν
АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,2	0,38
АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,2	0,47

Фізичні пояснення зростання швидкості горіння сумішей зі збільшенням зовнішнього тиску є набагато більш складними, ніж у випадку зростання температури нагріву та достатньо докладно викладені у фундаментальних роботах багатьох вчених у галузі фізики горіння та вибуху [4, 16, 20, 36, 74, 108, 151, 161, 184, 185].

Таким чином, нині експериментальні дані по швидкості розвитку процесу горіння розглядуваних ПС в умовах зовнішніх термодій, вельми обмежені, що утруднює формування бази даних з їх пожежонебезпечних

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

Висновки до розділу 1

Проведений аналіз існуючих досліджень дозволив встановити.

1. Не проведено аналіз процесів зовнішніх термічних дій на вироби з зарядами ПС у вигляді ущільнених сумішей з порошків металевих палих з нітратовмісними окиснювачами при зберіганні, транспортуванні та застосуванні, що дозволяє встановити причини передчасного спрацьовування виробів з подальшим їх пожежонебезпечним руйнуванням.
2. Відсутні дані про розподіли температури по товщині зарядів ПС в залежності від параметрів зовнішніх термічних впливів (теплового потоку, часів його впливу тощо) з врахуванням температурних залежностей теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності, коефіцієнта теплопровідності).
3. Не визначено критичні режими нагріву зарядів ПС зовнішніми тепловими потоками, перевищення яких призводить до їх передчасного загоряння та пожежовибухонебезпечного руйнування піротехнічних виробів.
4. Відсутні дані по кінетиці термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів у сумішах з порошками АМС в умовах підвищених температур нагріву, що відповідають температурам поверхні горіння ПС.
5. Не визначено закономірності впливу дисперсності порошків АМС та параметрів навколишнього середовища (температури, тиску, відносної концентрації кисню, швидкості газового потоку та ін.) на температуру

їх займання та час згоряння у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісних окиснювачів.

6. Відсутні дані про вплив параметрів зовнішніх дій (температури нагріву, зовнішнього тиску та ін.) на температуру продуктів згоряння сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату для різних співвідношень компонентів.
7. Відсутні теоретичні дослідження механізму горіння двокомпонентних ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів та моделювання процесу їх горіння, що враховують основні з досліджених фізико-хімічних чинників та дозволяють визначати швидкість розвитку стійкого вибухонебезпечного горіння сумішей.
8. Недостатність та відсутність експериментальних досліджень впливу параметрів зовнішніх термодій та технологічних чинників зарядів ПС на швидкість розвитку їх процесу горіння для визначення критичних значень останніх.
9. Відсутні науково-обґрунтовані методи визначення критичних значень технологічних параметрів зарядів ПС та зовнішніх умов, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів в умовах зовнішніх термічних дій.

РОЗДІЛ 2. ЗРАЗКИ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИПРОБУВАННЯ ВИРОБІВ В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ

В даному розділі наводиться загальна методика виконання досліджень, а також основні фізико-хімічні властивості алюмінієво-магнієвих сплавів та нітрату натрію, які широко використовуються в якості компонентів розглядуваних ПС, а також їх ущільнених сумішей, необхідні для теоретичного аналізу експериментальних даних та встановлення механізму горіння. Наводиться також опис методик досліджень, стандартного піротехнічного обладнання, що використовується для дослідження процесів загоряння та розвитку горіння піротехнічних сумішей з врахуванням впливу зовнішніх термічних впливів (підвищених температур нагріву, зовнішніх тисків тощо).

2.1. Загальна методика досліджень

Експериментальні та теоретичні дослідження підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів (ПС) на основі ущільнених сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів (АМС) та нітратовмісних окиснювачів (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) в умовах зовнішніх термічних дій виконувались по методиці, що передбачає знаходження критичних значень їх параметрів та технологічних параметрів зарядів ПС, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів.

Такий підхід до вирішення сформульованої задачі передбачає виконання наступних етапів.

1. Дослідження процесів нагріву зразків ПС від можливих джерел тепла в умовах їх зберігання, транспортування та застосування. Визначення

розподілів температури по товщині зразків ПС в залежності від величини зовнішнього теплового потоку та часу його дії.

2. Знаходження критичних значень параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку, часу його дії) та технологічних параметрів зразків ПС (співвідношення компонентів та їх дисперсності, коефіцієнта ущільнення) шляхом порівняння значень температур поверхні ПС з температурою займання частинок металевого пального.

3. Термодинамічні дослідження температури продуктів згоряння ПС та вмісту в них високотемпературного конденсату в залежності від співвідношення компонентів та зовнішнього тиску. Визначення допустимих діапазонів їх зміни, в межах яких підвищується пожежовибухобезпека ПС, при цьому зберігається безвідмовність їх спрацьовування у штатних умовах застосування піротехнічних виробів.

4. Визначення механізму горіння та розробка математичної моделі горіння ПС в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Визначення закономірностей впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на межі стійкого та вибухобезпечного розвитку горіння ПС в умовах зовнішніх термодій.

5. Проведення експериментальних досліджень для визначення закономірностей впливу технологічних чинників та зовнішніх умов на процеси термічного розкладання окиснювача та передполум'яного окиснення, займання та згоряння частинок АМС у активних продуктах розкладання. Знаходження кінетичних характеристик цих процесів в інтервалі температур, притаманних поверхні горіння ПС.

6. Проведення експериментальних досліджень для визначення впливу дисперсності порошку АМС та параметрів навколишнього середовища (температури, тиску, відносної концентрації кисню, швидкості газового потоку та ін.) на температуру їх займання та час згоряння у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювачів

7. Проведення експериментальних досліджень для визначення впливу на швидкість розвитку процесу горіння ПС технологічних чинників їх зарядів та параметрів зовнішніх впливів для широкого діапазону їх зміни. Визначення критичних значень зміни швидкості горіння ПС в умовах зовнішніх термодій, перевищення яких призводить до вибухонебезпечного прискорення процесу їх горіння.

8. Розробка на базі проведених теоретико-експериментальних досліджень та стандартного програмного забезпечення науково-обґрунтованого методу для формування бази даних по критичним значенням технологічних чинників та параметрам зовнішніх термодій, перевищення яких призводить до пожежовибухонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів.

9. Практичне використання та впровадження розробленого методу на підприємствах та в організаціях України у вигляді засобів контрольних та технологічних рекомендацій для включення у нормативні документи на виготовлення, зберігання, транспортування та застосування як загальнопромислових виробів, так й виробів спеціального призначення з розглядуваними ПС.

2.2. Фізико-хімічні властивості компонентів піротехнічних спалахувачів та характеристики їх порошків

В якості компонентів розглядуваних ПС для піротехнічних виробів різного призначення нині широко використовуються алюмінієво-магнієві сплави (АМС) та нітратовмісні окиснювачі (NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.). При цьому найбільш широко в якості окиснювача ПС застосовується нітрат натрію. Тому нижче детально представлено систематизацію, аналіз та узагальнення основних фізико-хімічних властивостей вказаних компонентів [2, 4, 22, 29-31, 34, 36, 65, 68, 75, 90, 108, 122, 123, 124, 140, 141, 161, 163, 166-168, 170, 187, 188, 204, 205, 210].

Алюмінієво-магнієві сплави викликають значний інтерес при використанні їх в якості паливних для конденсованих систем піротехнічного типу та складів ПС.

На рис. 2.1 наведено діаграму стану бінарних сплавів алюміній – магній.

Область α відповідає твердим розчинам магнію та алюмінію. Розчинність Mg у Al складає 1,4...2,95 % при нормальній температурі, та до 15,35...17,4 % при першій евтектичній температурі 722...724 К. Область β відповідає інтерметалічному з'єднанню Al_2Mg_3 , область γ – інтерметалічному з'єднанню Al_3Mg_4 (або Al_2Mg_3), область δ – твердим розчинам Al у Mg. Розчинність алюмінію у магнії складає 2,6 % при нормальній температурі, та 12,1...12,6 % при другій евтектичній температурі 709 К.

Згідно з більш пізнішими дослідженням, є ще ряд проміжних фаз – β' , γ' , ε .

Є також відомості про існування інтерметалічних з'єднань AlMg , AlMg_2 , Al_4Mg , Al_8Mg_5 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

Кристалічна структура α -твердих розчинів відповідає структурі алюмінію; стала кубічної решітки зростає на $0,00425...0,00433 \cdot 10^{-10}$ м з кожним атомним відсотком розчиненого Mg.

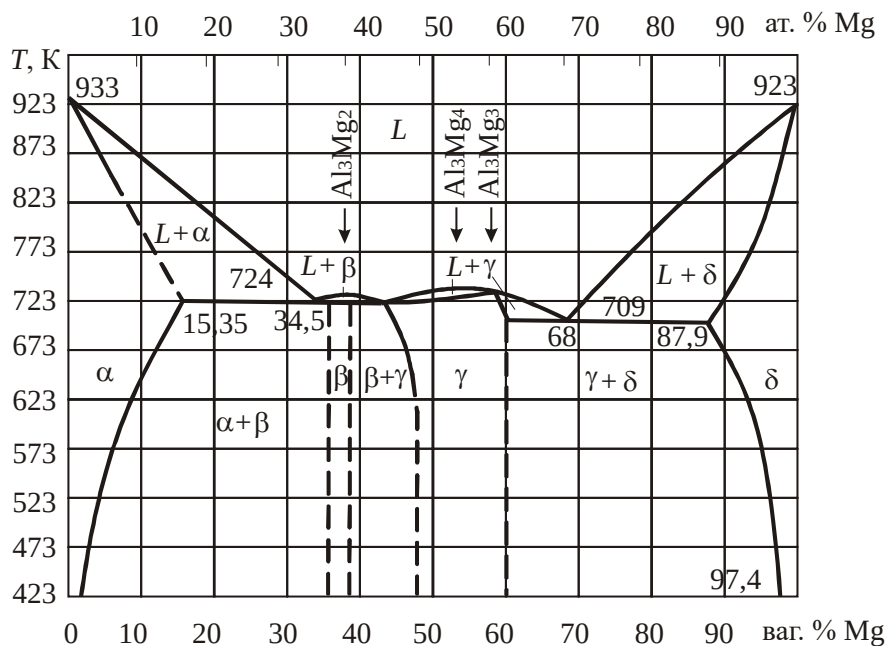


Рисунок 2.1. Діаграма стану бінарного сплаву Al – Mg.

Встановлено, що β -фаза має складну гранецентровану кубічну структуру зі сталою кристалічної решітки $28,13 \cdot 10^{-10}$ м; γ -фаза має об'ємноцентровану решітку, параметр якої при збільшенні вмісту Mg від 52 ат. % до 64 ат. % зростає з $10,45 \cdot 10^{-10}$ м до $10,57 \cdot 10^{-10}$ м.

Для δ -фази характерною є гексагональна щільно упакована решітка магнію, сталі якої зростають при збільшенні вмісту Mg з 88 ат. % до 100 ат. %: a – від $3,16 \cdot 10^{-10}$ м до $3,20 \cdot 10^{-10}$ м, c – від $5,14 \cdot 10^{-10}$ м до $5,20 \cdot 10^{-10}$ м.

При сплавленні алюмінію з магнієм виділяється теплота. Максимальна кількість теплоти, яка виділяється (при температурі змішування 993 K) відповідає сплаву, що містить 40 % Mg, та складає 8,4 кДж/г-ат..

Теплота утворення з'єднань Al_3Mg_4 – $\Delta H = 205$ кДж/моль.

Теплоти утворення інших сплавів Al з Mg наведені у табл. 2.1.

Густина сплавів алюміній – магній зменшується із збільшенням вмісту Mg (табл. 2.2).

Таблиця 2.1

Теплоти утворення сплавів Al з Mg

Вміст Mg, ат. %	40	50	60
Теплота утворення ($-\Delta H$), кДж/г.-ат.	1,55	2,55	17,22

Таблиця 2.2

Густина сплавів Al – Mg у твердому стані

Вміст Mg, %	0	9,84	20	34	54,6	90	100
Густина, кг/м ³	2700	2565	2400	2265	2150	1810	1740

Теплоємність сплавів, що містять до 10 % Mg, близька до теплоємності чистого алюмінію та складає приблизно 963 Дж/кг·К, а сплавів, що містять до 10 % Al – близька до теплоємності чистого магнію та складає приблизно 1047 Дж/кг·К.

Теплопровідність сплавів Al – Mg нижче, ніж теплопровідність вихідних металів (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Теплопровідність сплавів Al – Mg

Вміст Mg, %	0	5,2	8	12	88	94	96	100
Температура, К	273	298	273	273	273	273	373...573	273
Теплопровідність, Дж/м·с·К	222,5	117,3	102,6	77,5	58,7	39,4	96,4	172,2

Середній коефіцієнт теплового розширення алюмінієво-магнієвих сплавів, що містять 0,95...11 % Mg в інтервалі температур 293...773 К складає $29,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а сплавів із вмістом Mg до 14,5...37,5 % дорівнює приблизно $28,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Сплави, що містять до 10 % Al, мають коефіцієнт теплового розширення такий же, як у чистого магнію, тобто $26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Сплави, що містять 35...60 % Mg, мають високі твердість (*НВ* порядку $1,67 \cdot 10^9$ Па) та хрупкість (відносне скорочення при стисканні практично дорівнює нулю).

Густина та поверхневий натяг сплавів Al – Mg у розплавленому стані наведені у табл. 2.4, 2.5.

Таблиця 2.4

Густина сплавів Al – Mg

Вміст Mg, %	Густина, кг/м ³ при температурі	
	солідусу	ліквідусу
0,95	2546	2382
4,49	2508	2345
9,84	2458	2304
14,5	2422	2275
20,0	2316	2232
37,5	2155	2074

Таблиця 2.5

Поверхневий натяг сплавів Al – Mg

Вміст Mg, ат. %	$T_{пл}$, К	Поверхневий натяг, Н/м при температурі		
		плавлення	973 К	1073 К
0	933	0,915	0,900	0,865
10,7	878	0,811	0,778	0,743
27	788	0,693	0,632	0,599
40	708	0,631	0,555	0,524
60	728	0,560	0,536	0,526
70	709	0,570	0,532	0,517
92	873	0,571	0,541	0,511
100	923	0,559	0,542	0,508

З табл. 2.5 випливає, що при підвищенні вмісту Mg у сплаві до 60 ат. % поверхневий натяг безперервно зменшується; при подальшому підвищенні концентрації Mg плавний хід кривої порушується.

В'язкість алюмінієво-магнієвих сплавів у рідкому стані із підвищенням вмісту Mg від 2,5 ваг. % до межі розчинності у твердому стані, тобто до 17 ваг. % при температурі, що на 50 К перевищує температуру плавлення, збільшується від 0,0055 Па·с до 0,0074 Па·с. Але далі, при підвищенні вмісту Mg з 17 ваг. % до 20 ваг. % в'язкість знижується до 0,007 Па·с.

При температурі 1043 К в'язкість при тих вмістах Mg (до 17 ваг. %) зростає від 0,00525 Па·с до 0,0069 Па·с, а потім також як й в'язкість при 20 % Mg падає до 0,00665 Па·с.

Пружність пари сплавів Al – Mg при атмосферному тиску зростає із збільшенням вмісту Mg від 0 до 100 % практично лінійно від 0 до 332,5 Па при 917 К та від 0 до 4256 Па при 1067 К.

Залежність температури кипіння від вмісту Al у сплаві подана у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Температура кипіння сплавів Al – Mg

Вміст Al, ваг. %	0	20	40	60	80	100
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	1373	1383	1408	1458	1573	2673

У промисловості широко застосовуються сплави алюміній – магній із вмістом Mg до 12 % та магній – алюміній із вмістом Al до 11 % (табл. 2.7).

Дуже часто у алюмінієво-магнієві сплави, що легко деформуються, для підвищення міцності вводять різні добавки: Mn – для підвищення міцності та отримання дрібнозернистої структури; Si – для підвищення зварювальності; титан та ін. – для підвищення корозійної стійкості і т. д.. Нікчемно малі добавки натрію, які можуть попасти у сплави Al – Mg з криолітовмісних флюсів, сприяють появі тріщин у матеріалі при підвищених температурах. Мідь дещо підвищує міцність, але знижує корозійну стійкість сплавів.

У ливарні алюмінієві сплави спеціально вводиться: кремній – для покращення ливарних властивостей, титан та цирконій – для підвищення міцності та корозійної стійкості, берилій – для зменшення окислювальності сплаву у рідкому стані.

У магнієві сплави Al та Zn вводять для зміцнення, Mn – для підвищення корозійної стійкості.

Таблиця 2.7

Склад основних промислових сплавів системи алюміній – магній

Призначення	Марка сплаву	Компоненти, %				
		Al	Mg	Zn	Mn	Інші
Алюмінієві сплави, що деформуються	AMg1	решта	0,5...1,8	–	–	–
	AMg2	решта	1,8...2,8	–	0,2...0,6	–
	AMg3	решта	3,2...3,8	–	0,3...0,6	0,5...0,8
	AMg5	решта	4,8...5,5	–	0,3...0,6	–
	AMg6	решта	5,8...6,8	–	0,5...0,8	–
Ливарні алюмінієві сплави	AL8	решта	9,5...11,5	–	–	до 0,1
	AL13	решта	4,5...5,5	–	0,1...0,4	0,8...1,3
	AL27	решта	9,5...11,5	–	–	0,05...0,27
Магнієві сплави, що деформуються	MA2	3,0...4,0	решта	0,2...0,8	0,15...0,5	–
	MA2-1	3,8...5,0	решта	0,8...1,5	0,3...0,7	–
	MA5	7,8...9,2	решта	0,2...0,8	0,15...0,5	–
	MA10	7,8...8,8	решта	–	0,2...0,6	7,8
Ливарні магнієві сплави	ML3	2,5...3,5	решта	0,5...1,5	0,15...0,5	–
	ML4	5,0...7,0	решта	2,0...3,0	0,15...0,5	–
	ML5	7,5...9,0	решта	0,2...0,8	0,15...0,5	–
	ML6	9,0...10,2	решта	0,6...1,2	0,1...0,5	–
	ML7-1	5,0...6,5	решта	0,3...0,7	0,3...0,6	0,2...0,5

Методи приготування та склад алюмінієво-магнієвих порошків. Як пальні для конденсованих систем частіше усього застосовують сплав алюмінію та магнію, що отримується шляхом сплавлення первинних Al та Mg у співвідношенні 1:1. Цей сплав має велику хрупкість. Переробка цього сплаву здійснюється на дробарці (грубе подрібнення), а потім на подрібно-сепараційних установках, що містять кульові млини, сепаратори та циклони.

Помел та розсів роблять у атмосфері інертного газу.

Отримані порошки складаються з частинок неправильної форми та в залежності від ступеня подрібнення розділяються на 4 групи (табл. 2.8).

Типові криві розподілу по розмірам ПАМ показані на рис. 2.2.

Таблиця 2.8

Гранулометричний та хімічний склад алюмінієво-магнієвих порошків

Найменування марок порошку	Гранулометричний склад у масових відсотках								Повний прохід через сито з сітками №	Хімічний склад						Активні метали, %, не менше
	Залишок на ситі з сітками №, не більше				Прохід через сито з сітками №, не більше					Основні компоненти			Домішки, %, не більше			
	063	0315	016	008	0315	014	0071	004		алюміній	магній	залізо	хлор	Залишок, що не виходить з решта	волога	
ПАМ-1	8				8				07	48...52	решта	0,4	0,2	0,2	0,1	98
ПАМ-2		8				8			045			0,4				
ПАМ-3			8				22		0315			0,5				
ПАМ-4				8				50	016			0,5				

Нітрат натрію NaNO_3 – типова іонна сіль, хімічні властивості якої визначаються будовою іонів Na^+ і NO_3^- , що її утворюють. Молекулярна маса NaNO_3 дорівнює 85,01. Na – елемент I групи III періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва. Атом натрію має електронну структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Перший потенціал іонізації атома Na складає 5,138 еВ; спорідненість з електроном 0,74 еВ. Відносна електронегативність Na складає за Олредом-Роховим 1,01, за Малікеном та Полінгом 0,93. Кристалографічний радіус іону Na^+ для координаційного числа, рівного шести, дорівнює за Гольдшмідтом $0,98 \cdot 10^{-10}$ м, за Полінгом $0,95 \cdot 10^{-10}$ м, за Бокієм $0,98 \cdot 10^{-10}$ м. Іон Na^+ має конфігурацію атома інертного газу і є сферичним; поляризується він слабо. Радикал NO_3 має високу спорідненість з електроном (3,88 еВ), що зумовлює його високу спроможність до приєднання електронів і утворення іонних солей. Нітрат-іон NO_3^- з точки зору методу валентних зв'язків можна розглядати як з'єднання

чотирьохковалентного іону N^+ , а також припустити наявність sp^2 – гібридизації іону N^+ .

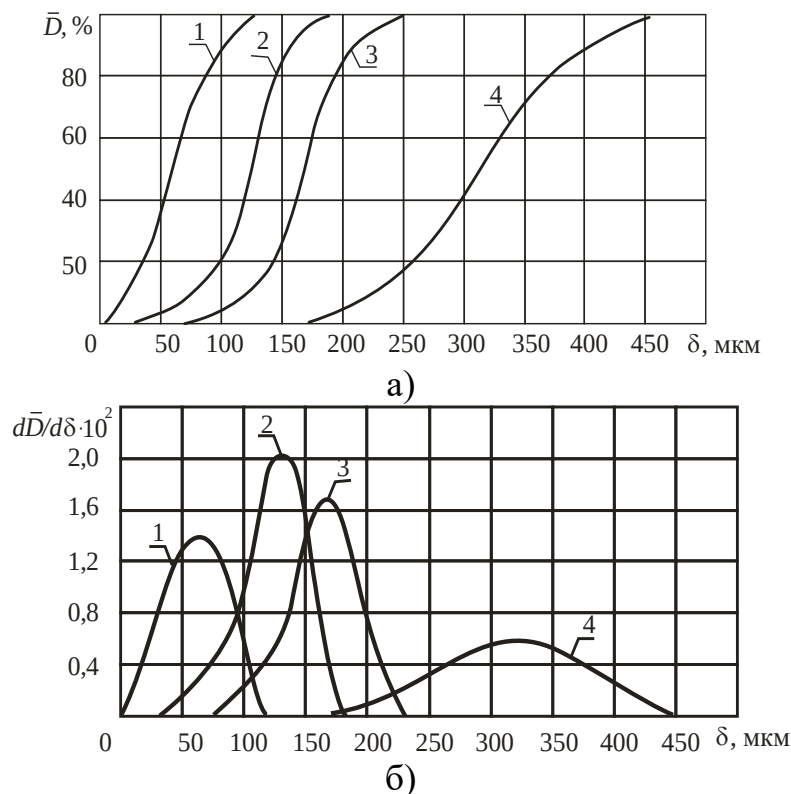


Рисунок 2.2. Залежності об'ємного розподілу частинок порошків ПАМ від розмірів (1 – ПАМ – 4; 2 – ПАМ – 3; 3 – ПАМ – 2; 4 – ПАМ – 1): а) – інтегральні; б) – диференціальні.

З точки зору методу молекулярних орбіталей, вважається, що азот утворює три σ -зв'язки, використовуючи sp^2 -гібридні орбіталі, а комбінація P_z – орбіталей атома азоту і трьох атомів кисню дає сполучну π -орбіталь, зайняту двома електронами, внаслідок цього кратність зв'язку N – O більша одиниці.

Нітрат-іон має плоску і симетричну будову. Іонізований стан атома азоту більш докладно не вивчений. Відстань між атомами N і O, за відомостями, наявними в літературі, коливається від $1,218 \cdot 10^{-10}$ м, до $1,27 \cdot 10^{-10}$ м. Відстань між атомами азоту і натрію складає $3,25 \cdot 10^{-10}$ м, а між атомами кисню і натрію – $2,40 \cdot 10^{-10}$ м. Кристалічна структура $NaNO_3$

відноситься до ромбодричної системи (дітригонально-скаленодричний клас). Позначення просторової групи за Шенфлісом – D_{3d}^6 , у міжнародній системі – $R\bar{3}c$. Координаційні числа для Na^+ і для нітрату-іону дорівнюють 6, розмір елементарної комірки $a = 6,32 \cdot 10^{-10}$ м, $\alpha = 47^\circ 15'$.

Термодинамічні властивості кристалічного нітрату натрію наведені в табл. 2.9.

Таблица 2.9

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

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

Тут C_{P298}^0 – молярна теплоємність, S_{298}^0 – ентропія, ΔH_{298}^0 – теплота утворення з простих речовин, ΔF_{298}^0 – стандартна вільна енергія утворення.

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

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

На рис. 2.3 показана зміна молярної теплоємності NaNO_3 при нагріванні, яка вимірювалося калориметричним методом. Графік $C_P = f(T)$

має λ -подібну форму. Пікове значення теплоємності відповідає температурі 649 К, зміна ентропії при переході $\Delta S = 5,27$ Дж/моль·К. Гістерезис кривої $C_p = f(T)$ не виявляється; таким чином, перехід $\beta \rightarrow \alpha$ є оборотним.

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

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

Густина NaNO_3 у розплавленому стані (при температурі, близькій до температури плавлення) складає 1910 кг/м³. При плавленні NaNO_3 у розплаві утворюються антикристалічні асоціативні комплекси, що забезпечують більш тісне зближення аніонів і катіонів у молекулі, ніж у кристалічній решітці.

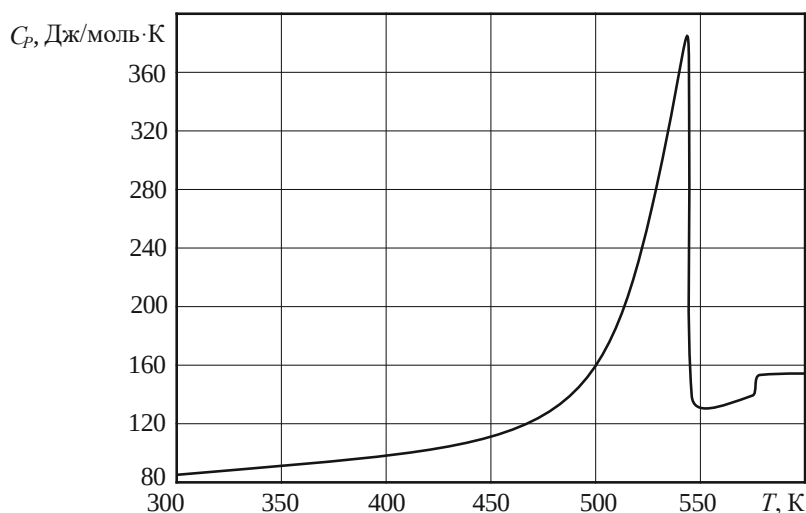


Рисунок 2.3. Залежність молярної теплоємності нітрату натрію від температури.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Залежність може використовуватися в діапазоні температур 592...783 К та її зміна з температурою.

Для розплавленого NaNO_3 отримана залежність питомої електропровідності χ від температури:

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

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

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

Насипна густина NaNO_3 для визначених розмірів частинок, вологості і глибини прошарку представлена у табл. 2.10.

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

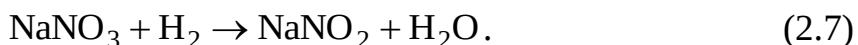
Таблиця 2.10

Насипна густина NaNO_3

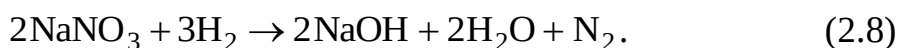
Розмір часток, мм	Вологість окислювача, %	Глибина нижнього прошарку, м	Насипна густина, кг/м^3	
			верхнього прошарку	нижнього прошарку
0,08...4,0	1,5	11,8	1250	1300

Нітрат натрію розчиняється у етиловому і метиловому спирті та гліцерині.

При впливі водню нітрат натрію відновлюється до нітриту:



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



Гігроскопічна точка NaNO_3 – 27 %. Тиск пари води над насиченим розчином NaNO_3 при температурі 293 К дорівнює 1795,5 Па.

Залежність гігроскопічності NaNO_3 від температури представлено у табл. 2.11.

Розчинність NaNO_3 у воді та густина розчину представлені у табл. 2.12.

Основні характеристики порошоків нітрату натрію. На відміну від металевих порошоків, дисперсність окиснювачів (наприклад, нітрату натрію), що виробляються хімічними підприємствами, взагалі не регламентується державними стандартами. Це пов'язано з тим, що будь-які відхилення технологічних параметрів при отриманні окиснювачів роблять різний вплив на

Таблиця 2.11

Залежність гігроскопічності NaNO_3 від температури

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

Таблиця 2.12

Розчинність NaNO_3 у воді та густина розчину

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

зростання кристалів [36, 167, 168, 188]. В результаті можливий випуск продукції, що має істотно різний склад за розмірами частинок від партії до партії. Тому підготовка окиснювачів перед використанням їх як компонентів піротехнічних сумішей обов'язково передбачає сушку, подрібнення і подальший ситовий аналіз, як і у разі металевих порошків. При цьому в лабораторній практиці при вивченні впливу дисперсності порошків нітрату натрію на процес горіння сумішей і ефективність дії виробів на їх основі знаходять практичне застосування результати ситового розсівання, оброблені у вигляді так званої середньої крупності d_N (мкм), визначуваною сумою часток середніх діаметрів всіх фракцій порошку.

Таблиця 2.13

Характеристики порошків нітратовмісних окиснювачів

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

Математичний вираз для d_N має наступний вигляд:

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

де $d_i = \frac{d_{\xi_{min}} + d_{\xi_{max}}}{2}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) – середні діаметри фракцій, мкм; m_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – відносний вміст фракції з відповідними середніми діаметрами. Значення d_N для використовуваних нітратовмісних окиснювачів представлені в табл. 2.13.

2.3. Основні характеристики зразків ущільнених сумішей

Зразки сумішей одержували різними видами ущільнюючого формування, головним чином, пресуванням [168, 188]. Це необхідно для отримання заданої густини спресованого зразка. При цьому коефіцієнт ущільнення $K_Y = \frac{\rho_c}{\rho_{max}}$ (ρ_c – густина зразка (досягнута), ρ_{max} – максимально можлива густина зразка) для зразків, що розглядаються, складає 0,96...0,98, тобто зразки сумішей, що використовуються, мали практично максимальні значення K_Y і були газонепроникними [36, 108].

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

Згідно експериментальним дослідженням [36, 108, 188] основні теплофізичні властивості сумішей (об'ємна теплоємність C_{Vc} , Дж/(м³·К) і коефіцієнт теплопровідності λ_c , Вт/(м·К)) роблять істотний вплив на характер процесу їх горіння. При цьому найдокладніші і систематизовані дані про C_{Vc} та λ_c можна знайти в роботах [36, 166-168], у яких було встановлено, що значення λ_c при розглядуваних $K_Y = 0,96 \dots 0,98$ найбільш сильно залежать від співвідношення компонентів (виражається через коефіцієнт надлишку окиснювача α (див. далі формулу (2.13)) у ПС

(наприклад, для системи АМС + NaNO_3 значення λ_c представлено у табл. 2.14).

Таблиця 2.14

Коефіцієнт теплопровідності λ_c суміші АМС + NaNO_3 , Вт/м·К

Коефіцієнт надлишку окиснювача α	Тип магнієвого порошку			
	ПАМ – 1	ПАМ – 2	ПАМ – 3	ПАМ – 4
0,2	36,3	34,8	33,67	32,6
0,9	18,5	16,7	14,8	13,5
1,5	9,74	9,73	8,45	7,4

Оскільки ПС являють собою механічні суміші з порошків металу та окиснювача, для оцінки їх об'ємної теплоємності застосовується наступна адитивна формула [36, 108]

$$C_{Vc} = \xi_M \cdot C_{V_M} + \xi_N \cdot C_{V_N}, \quad (2.10)$$

де ξ_M , ξ_N – відносні масові вмісти у суміші відповідно металевого пального і окиснювача; C_{V_M} , C_{V_N} – об'ємні теплоємності металу і окиснювача. Значення C_{V_M} та C_{V_N} знаходяться у довідковій літературі. Слід відмітити, що застосування адитивної формули (2.10) полегшується тим, що теплоємності індивідуальних компонентів (АМС та розглядуваних нітратів) відрізняються не більше, ніж на порядок [166, 167] та мають приблизно однакові похибки їх визначення.

При цьому теплофізичні характеристики розглядуваних сумішей ($C_{Vc}(T)$, $\lambda_c(T)$) в діапазоні температур $T = 300 \dots 800$ К апроксимуються наступними залежностями (відносна похибка 8...10 %) [36, 108]:

$$C_{Vc}(T) = C_{V0} \cdot T^\nu, \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}; \quad (2.11)$$

$$\lambda_c(T) = \lambda_0 \cdot T^\nu, \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (2.12)$$

де ν , C_{V0} та λ_0 – емпіричні коефіцієнти.

На практиці співвідношення компонентів в суміші кількісно оцінюється так званим коефіцієнтом надлишку окиснювача, який

характеризує ступінь відхилення даної системи від системи стехіометричного складу:

$$\alpha = \frac{\xi_N}{\xi_M \cdot l_c}, \quad (2.13)$$

де l_c – стехіометричний коефіцієнт [36, 108]). При цьому суміші з $\alpha < 1$ вважаються перебагаченими металевим паливом, при $\alpha > 1$ – перебагаченими окиснювачем, а у випадку $\alpha = 1$ – система є стехіометричною.

2.4. Методи досліджень та піротехнічне обладнання, що моделює зовнішні термічні впливи на зразки спалахувачів, їх загоряння та розвиток горіння

Нижче представлено сучасні методики досліджень та стандартне піротехнічне обладнання [4, 16, 20, 36, 37, 108, 140, 161-164, 166-168, 187, 204], що моделює вплив основних параметрів зовнішніх термодій (підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па)) на вироби та процеси загоряння та розвитку горіння зразків ПС.

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

Експериментальні дослідження з метою вибору місця розташування приймачів теплового випромінювання при спалюванні зразків сумішей на повітрі (як приймачі випромінювання використовувалися фотодіоди ФД –

1, ФД – 2, ФД – 3а) показали, що при реєстрації сигналу датчиком, направленим на передній (що горить) торець зразка суміші і безперервно сприймаючим випромінювання факела, найбільша складова похибки вимірювання часу горіння виникає при завершенні процесу горіння. Тривалість спаду сигналу залежить від ряду причин (неплощинності поверхні горіння, свічення конденсованих продуктів згоряння, догорання оболонки тощо) і доходить до декількох секунд.

Значно більш чіткою і об'єктивною є реєстрація моменту закінчення процесу горіння фотодатчиком, розташованим напроти заднього торця зразка і фіксуючим момент виникнення свічення в отворі заднього торцевого бронювання. Це дає можливість використовувати достатньо просту і доступну у виготовленні конструкцію зразка, відмінну від звичайної конструкції, широко освоєною піротехнічною промисловістю, тільки наявністю отвору в торцевому бронюванні. Виконання отвору може проводитися без механічної обробки, з мінімальною зміною існуючої технології. За мірну базу при цьому приймається повна висота зразка. Вплив ділянок з нестаціонарністю процесу на початку і кінці горіння (кінцеві ефекти) може бути практично виключеним шляхом підбору відповідної висоти заряду.

Для моделювання теплового впливу на піротехнічні вироби різних вогнищ пожежі використовувався керований ПЧ-нагрів кварцовими лампами типу КГМ – 220 – 1000 – 1 з застосуванням термодатчиків РИФ – 101 для контролю температури на поверхні виробів в діапазоні 300...1900 К [35, 36].

З даних експериментальних досліджень [64, 115, 117] по поведінці ущільнених сумішей з порошків розглядуваних компонентів в умовах нагріву випливає, що вони зазнають послідових змін через наступні стадії: на першій стадії відбувається плавлення окиснювачів при температурі $T_{пл}^{*})$ ($T_{пл} = 580$ К для NaNO_3 , $T_{пл} = 620$ К для KNO_3 , $T_{пл} = 680$ К для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,

$T_{nl} = 710$ К для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); на другій стадії відбувається термічне розкладання окиснювачів при температурі T_p ($T_p = 680$ К для NaNO_3 , $T_p = 750$ К для KNO_3 , $T_p = 780$ К для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $T_p = 810$ К для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) та починається процес окиснення частинок АМС газоподібними продуктами розкладання окиснювача; на третій стадії відбувається саморозігрів суміші при температурі T_c ($T_c = 780$ К для NaNO_3 , $T_c = 830$ К для KNO_3 , $T_c = 860$ К для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $T_c = 890$ К для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), що призводить до швидкого її спалахування.

*)Вказані температури T_{nl} , T_p та T_c являють собою середні арифметичні значення характерних діапазонів їх зміни для розглядуваних окиснювачів (відносна похибка не перевищує 5...7 %).

В експериментальних дослідженнях використовувалися наступні відомі методи фізико-хімічного аналізу [36, 108, 161-163, 166-168]: методи термогравіметричного аналізу; методи диференціально-термічного аналізу (ДТА); термopарні методи вимірювання температури горіння (використовувалися вольфрам-ренієві термopари зі спеціальними екранами, які захищають їх від налипання конденсованих продуктів згорання); безконтактні методи фіксування початку та кінця горіння зразка суміші (температурні індикатори, фоточутливі елементи тощо); методи кінозйомки (кінокамера "Конвас-автомат" (швидкість зйомки 30 кадр/с)) і мікрозйомки (кінокамера СКС – 1М (швидкість зйомки 3000...5000 кадр/с зі зменшенням у 1,5...2 рази)) процесу горіння сумішей та окремих металевих частинок.

У теоретичних дослідженнях використовувались сучасні методи математичного та експериментально-статистичного моделювання, чисельно-аналітичні методи рішення задач тепло- та масо-переносу, хімічної кінетики (інтегральні перетворення Фур'є, методи рішення трансцендентних рівнянь, обчислення інтегралів та н.), а також методи

математичної обробки експериментальних даних (кореляції, регресії, інтерполяції) [15, 21, 39, 59, 69, 86, 89, 125, 130, 142].

Усі розрахунки по моделям проводились в режимі діалогу та реального часу на комп'ютері з використанням стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [35, 36, 108].

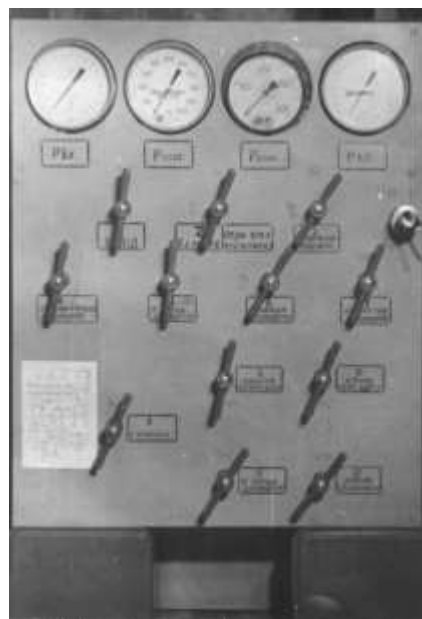
Установка, що моделює вплив підвищених зовнішніх тисків (до 10^7 Па) на швидкість розвитку процесу горіння ПС [36, 37]. Загальний вигляд і схема установки представлені на рис. 2.4, 2.5. Вона містить прилад постійного тиску з фільтром, збірку і два мультиплікатори. Установка монтується на столі. Регулятор тиску сполучений із збіркою за допомогою трубопроводу. Фільтр – рідинний. Рівень води при заправці підтримується за допомогою зливного трубопроводу і вентиля. Регулятор тиску – пневматичний. Збірка призначена для збору продуктів згорання і є судиною високого тиску. Для зменшення перепаду тиску на регуляторі збірка заздалегідь наддувається до тиску, дещо меншого робочого тиску при спалюванні зразка. Камера згорання (рис. 2.6) – зварна, виконана з неіржавіючої сталі. До корпусу приварені: у верхній частині – штуцер для установки перехідника 4 із запобіжною мембраною 6, в нижній частині – патрубок-газохід з гайкою 13 для виходу продуктів згорання в рідинний фільтр, похило (див. перетин А – А) – два штуцери для підведення газу наддування і установки датчика тиску. Запобіжна мембрана захищена від перегріву пластмасовим вкладишем 5 і підібгана накидною гайкою 7. Перехідник 4 (без зняття мембрани) може бути відгвинчений для очищення патрубка-газоходу від конденсованих продуктів згорання. На задньому торці зразка ПС встановлюється кінцева петарда для фіксації моменту закінчення горіння. Зразок поміщається в камеру в металевому стакані 10, який нагвинчений на заглушку 11. Запалюється зразок за допомогою

електрозапальника з навішуванням зерненого спалахного складу, розміщеного напроти переднього торця зразка у форсажній втулці з соплом, що створює запальник пірогенного типу.

Мультиплікатор (рис. 2.7) призначений для підвищення тиску в установці до величин, більш високих, ніж тиск зовнішнього джерела (компресора, балонної батареї і т. д.). Він складається з двох сполучених між собою циліндрів – великого 26 і малого 14. Великий циліндр має внутрішній діаметр 0,14 м, малий – $7,5 \cdot 10^{-2}$ м. Таким чином, співвідношення площ мультиплікатора дорівнює 3,5. Вільний кінець великого циліндра закривається заглушкою 3 і гайкою 1. З'єднання великого циліндра з малим проводиться за допомогою перехідника 10, гайки 9, кільця 11 з привареним до нього кронштейном і гайки 25. На фланці 20 малого циліндра змонтований зворотний клапан з штуцером 19 і приварений штуцер для підведення газу. Всередині великого та малого циліндрів розташовані дві пари поршнів – у великому циліндрі поршні 4 та 7, у малому – 12 та 24. Поршні встановлені попарно для підвищення надійності



а)



б)

Рисунок 2.4. Зовнішній вигляд (а) і панель управління (б) установки.

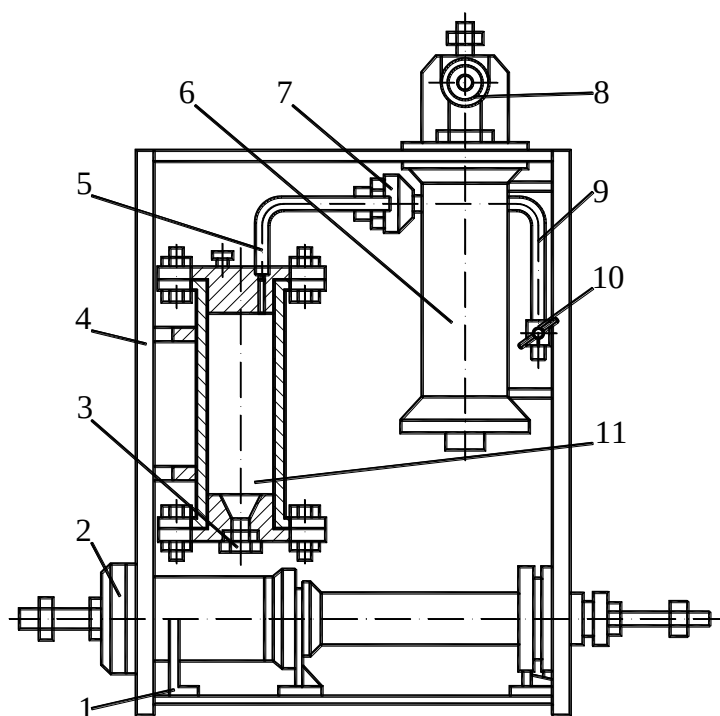


Рисунок 2.5. Схема установки: 1 – кронштейн мультиплікатора; 2 – мультиплікатор; 3 – заглушка збірки; 4 – стіл; 5 – трубопровід від регулятора тиску до збірки; 6 – фільтр; 7 – регулятор тиску; 8 – камера згорання; 9 – трубопровід зливу; 10 – зливний вентиль; 11 – збірник.

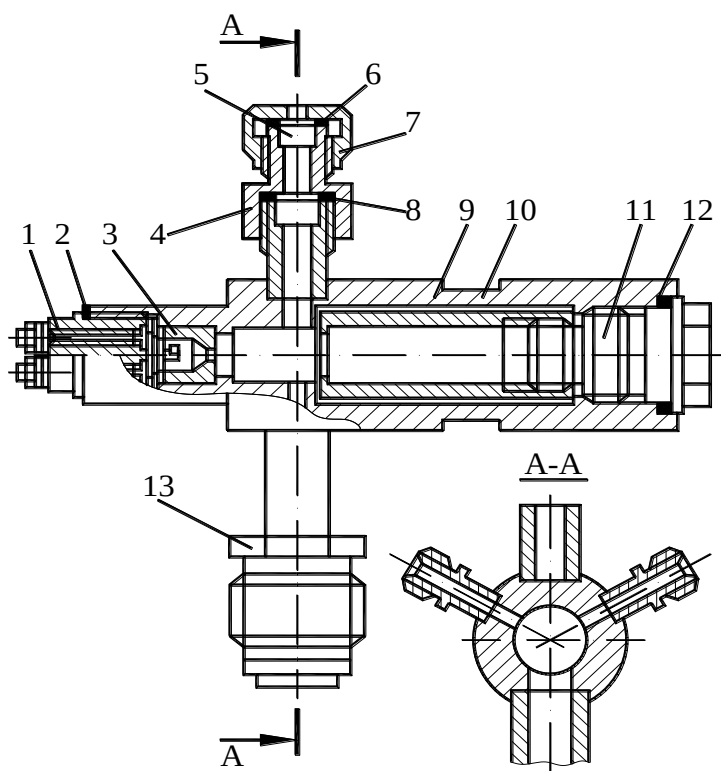


Рисунок 2.6. Схема камери згоряння установки: 1 – вузол електроконтактів; 2 – прокладка; 3 – форсажна втулка; 4 – перехідник; 5 – вкладиш; 6 – запобіжна мембрана; 7 – гайка; 8 – прокладка; 9 – корпус камери; 10 – стакан зі зразком суміші; 11 – заглушка; 12 – прокладка; 13 – гайка.

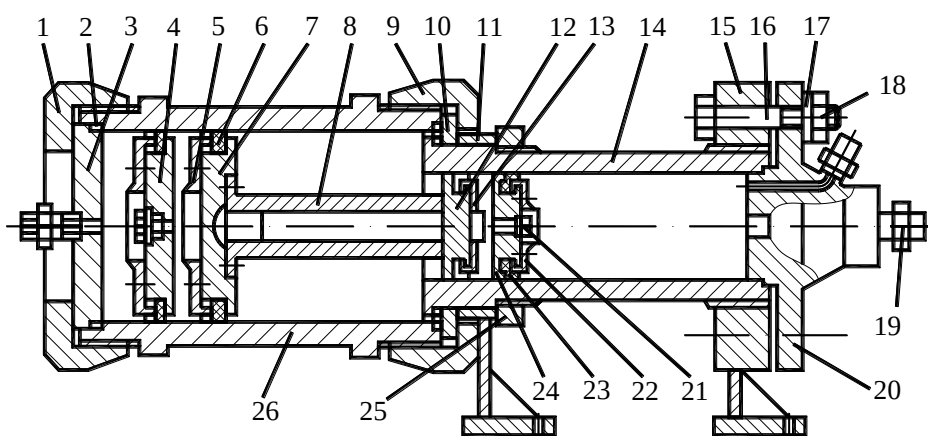


Рисунок 2.7. Мультиплікатор установки: 1, 9, 18, 25 – гайки; 2 – прокладка; 3 – заглушка; 4, 7, 12, 24 – поршні; 5, 13, 22 – кільця підтискні; 6, 23 – манжети; 8 – штовхач; 10 – перехідник; 11 – кільце з кронштейном в зборі; 14 – циліндр малий; 15 – фланець з кронштейном в зборі; 16 – болт; 17 – шайба; 19 – штуцер; 20 – фланець; 21 – пробка; 26 – циліндр великий.

рухомого ущільнення. Пробки служать для випуску повітря з міжпоршневих порожнин при зборці. Поршні оснащені стандартними безкаркасними резиновими манжетами 6, 23, які закріплені на поршнях за допомогою рухомих кілець 5, 13, 22. Товкач 8 служить для передачі зусилля від великих поршнів до малих. Похибка вимірювання швидкості горіння складає 4...5 %.

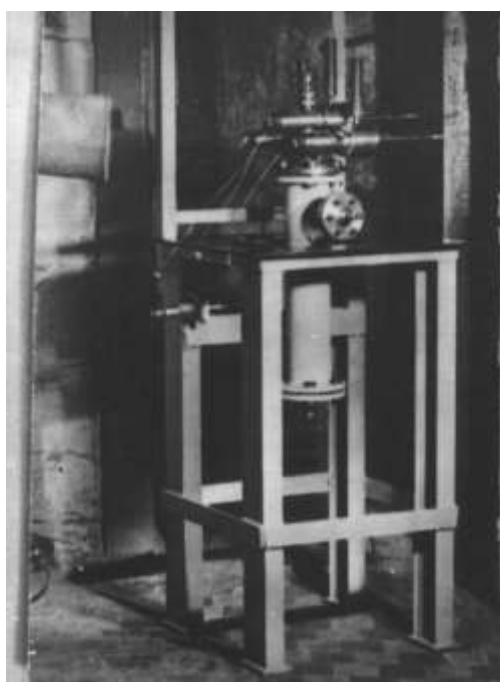
Установка, що моделює вплив підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до $3 \cdot 10^7$ Па) на швидкість розвитку процесу горіння ПС. Установка (рис. 2.8) призначена для одночасного спалювання трьох зразків. Точність підтримки робочого тиску в цій установці складає ± 5 %. Установка включає прилад постійного тиску і систему нагріву, терморегулювання і реєстрації температури. Прилад постійного тиску (рис. 2.9) містить три камери згорання, з'єднані в один блок. Блок камер згорання сполучений з корпусом рідинного фільтра, який перед випробуванням заповнюється водою. Термостатування зразків проводиться безпосередньо в камерах згорання перед спалюванням. При випробуванні прилад постійного тиску наддувається інертним газом. Всі три зразки запалюються одночасно. Продукти згорання, охолоджені і очищені від конденсованих частинок в рідинному фільтрі, поступають до клапана постійного тиску, керованого стислим газом.

Камера згорання (рис. 2.10) складається з корпусу 1, сполученого патрубком з загальною кришкою блоку камер. На тій частині камери, де розташований зразок 5, встановлюється знімний електронагрівач 3.

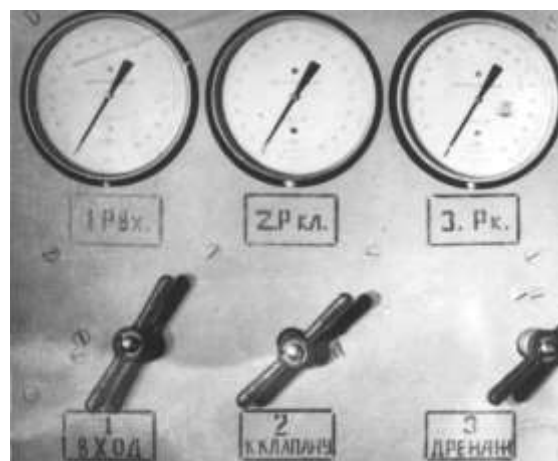
Електронагрівач складається з ніхромової спіралі, укладеної в ізоляційну кераміку. Корпус нагрівача – зварний, герметичний, виконаний з неіржавіючої сталі. Внутрішній простір між корпусом і спіраллю

заповнений азбестовим набиванням. До нагрівального елемента підводиться змінна напруга 100...200 В.

Задня кришка камери має різьблення, в яке укручується фотодатчик для реєстрації моменту закінчення горіння зразка через отвір в донному бронюванні.



а)



б)

Рисунок 2.8. Зовнішній вигляд (а) і панель управління (б) установки.

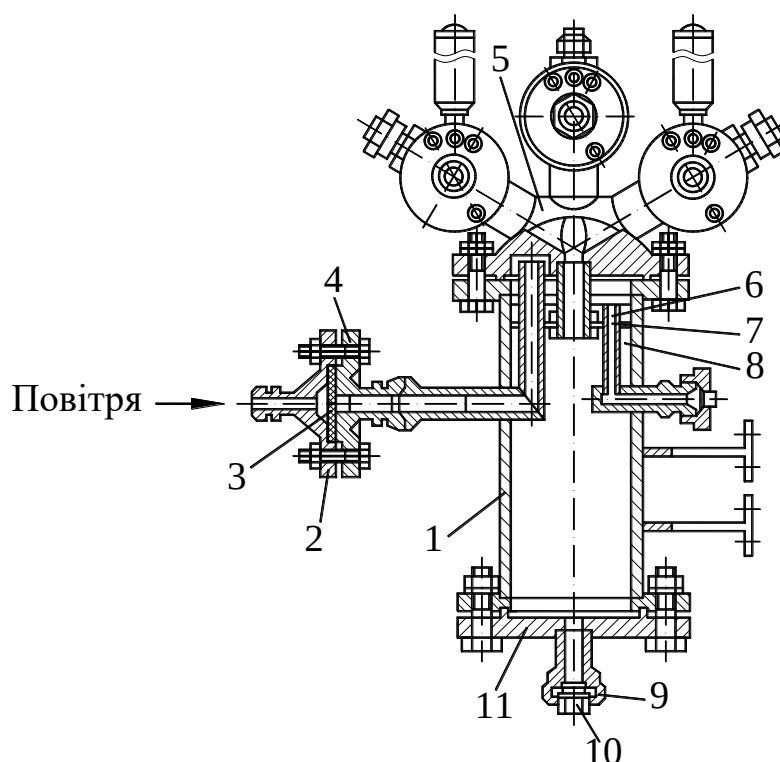


Рисунок 2.9. Прилад постійного тиску установки: 1 – корпус фільтра; 2 – кришка клапана; 3 – мембрана; 4 – корпус клапана; 5 – блок камер згорання; 6 – зливний патрубок; 7 – механічний дисковий фільтр; 8 – вода; 9 – гайка; 10 – заглушка; 11 – кришка фільтра.

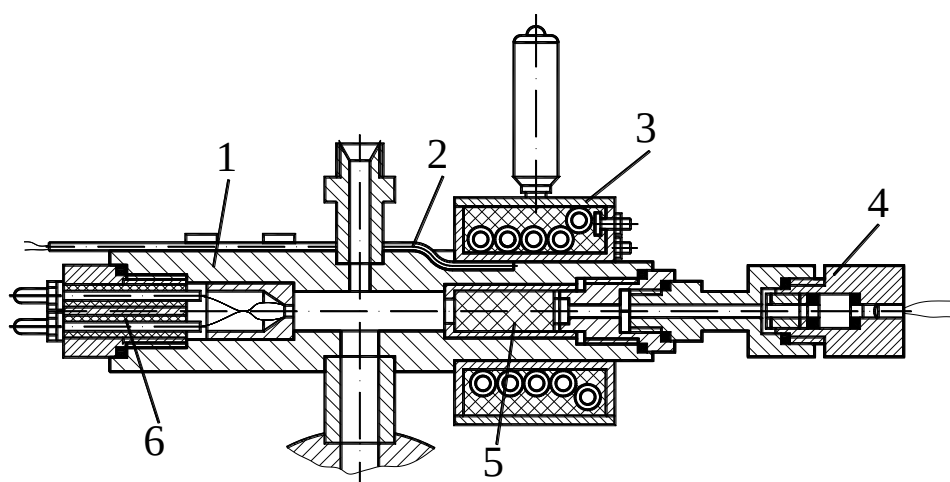


Рисунок 2.10. Камера згорання установки: 1 – корпус камери; 2 – термопара; 3 – нагрівач; 4 – фотодатчик; 5 – зразок суміші; 6 – вузол електроконтактів із запальником.

Напроти зразка, на ділянці камери, що не піддається термостатированню, є місце для установки пірогенного запальника, змонтованого на вузлі електроконтактів 6. Для контролю і регулювання температури термостатировання в корпусі камери закарбована ХА-термопара, сполучена з системою терморегулювання, змонтованою на основі електронного регулюючого потенціометра ЕПР – 09МЗ. Електронний регулюючий потенціометр є основним вузлом системи і служить для послідовного запису температури в трьох камерах установки на діаграмній стрічці, а також для видачі електричних сигналів на включення і виключення нагрівальних камер при досягненні заданих температур. Точність підтримки температури термостатировання складає $\pm 2\%$. Для створення попереднього наддування перед спалюванням зразка установка забезпечена відповідною пневмосистемою, що складається з пневмоциліндра, редукторів, балонної батареї і т. д. Одночасне спалювання в однакових умовах трьох зразків дозволяє знизити похибку у визначенні швидкості горіння до 2...3 %.

Висновки до розділу 2

1. Сформульовано загальна методика проведення теоретичних та експериментальних досліджень з поведінки частинок порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів в умовах зовнішнього нагріву, а також процесів загоряння та розвитку горіння їх ущільнених сумішей в умовах зовнішніх термічних впливів, що мають місце при пожежах у складських приміщеннях, при транспортуванні, а також при екстремальних умовах експлуатації піротехнічних виробів.
2. Сформовано керований комплекс стандартного піротехнічного обладнання, що дозволяє: моделювати зовнішні теплові впливи на

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

РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗОВНІШНІХ ТЕРМІЧНИХ ВПЛИВІВ НА ПОВЕРХНЮ ЗРАЗКІВ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ, ЇХ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТОК ГОРІННЯ

У даному розділі наведено результати досліджень з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термодій (теплових потоків, часів їх дії та ін.), перевищення яких призводить до передчасного займання зарядів ПС, вибухонебезпечного розвитку їх горіння та пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів [61, 113, 118, 193].

Представлено результати термодинамічних розрахунків температури продуктів згоряння сумішей порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів та вмісту у них високотемпературного конденсату в залежності від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, природи окиснювача та ін.) та параметрів зовнішнього середовища (температури, тиску, складу та ін.), що мають пожежну небезпеку для навколишніх об'єктів при вимушеному спрацьовуванні виробів при зовнішніх термічних впливах [114, 149].

На основі проведеного теоретичного аналізу процесу горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісного окиснювача сформульовано нову модель їх горіння в умовах впливу зовнішніх термічних дій, яка дозволяє розрахунковим шляхом визначати стійкі режими горіння сумішей, що не призводять до вибухонебезпечного розвитку процесу горіння [150, 203].

Достовірність математичних моделей перевіряється шляхом зіставлення результатів розрахунків з результатами окремих експериментальних досліджень, які були проведені на стандартному піротехнічному обладнанні (див. розділ 2), а також з експериментальними даними, наведеними у інших роботах [36, 108].

Усі розрахунки для визначення впливу параметрів зовнішніх термодій на розглядувані теплові процеси, а також температуру продуктів згоряння сумішей, вміст у них високотемпературного конденсату та швидкість горіння проводились на сучасних комп'ютерах в режимі діалогу та реального часу з використанням необхідних фізико-механічних даних та стандартних пакетів прикладних програм.

3.1. Математичне моделювання процесу нагрівання зразків спалахувачів різної геометричної форми

Нижче наведено результати теоретичних досліджень температури на поверхнях зразків ПС різної геометричної форми (плоский та циліндричний шари) [61, 113].

Плоский шар. При зовнішній тепловій дії на поверхню шару поступає рівномірно розподілений тепловий потік $q_n(t)$ (рис. 3.1). При цьому розглядається шар, для якого $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0$ (одномірність розподілу тепла углиб шару), а також глибина зони термодії $\delta \approx H$ ($\delta = 2 \cdot \sqrt{a^2 \cdot \tau}$, де $a^2 = \frac{\lambda}{C_V}$ – коефіцієнт температуропровідності суміші ($\text{м}^2/\text{с}$); C_V – об'ємна теплоємність ($\text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$); λ – коефіцієнт теплопровідності ($\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$); τ – час зовнішньої теплової дії, с), тобто враховується теплообмін на нижньому боці зразка. Також вважається, що тепловтрати за рахунок випромінювання знехтувано малі (внаслідок малих значень температури поверхні зразка (не більше 1000...1500 К [36, 108])).

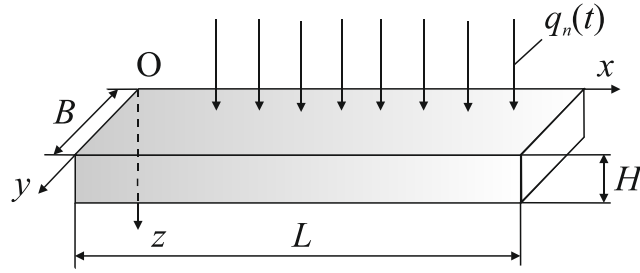


Рисунок 3.1. Схема нагрівання плоского шару зовнішньою тепловою дією: B , H , L – ширина, товщина та довжина пластини, м; $B < L$, $H < B$; $q_n(t)$ – зовнішній тепловий потік, Вт/м².

Таким чином, розглядається наступна одномірна, нестационарна та нелінійна математична модель поверхневого нагріву плоского шару [21, 35]:

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

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

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

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

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

Для знаходження розв'язку задачі (3.1) – (3.4) врахуємо залежності $C_V(T)$ і $\lambda(T)$ (див. розділ 2) і зробимо заміну змінних

$$\theta(z,t) = T(z,t)^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}. \quad (3.5)$$

Одержуємо систему рівнянь

$$\frac{\partial \theta(z,t)}{\partial t} = a_0^2 \cdot \frac{\partial^2 \theta(z,t)}{\partial z^2}, \quad (3.6)$$

$$\theta(z,t)|_{t=0} = 0, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \theta(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H} = \bar{q}_n(t), \quad (3.8)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (3.9)$$

$$\text{де} \quad \bar{q}_n = \frac{\nu+1}{\lambda_0} \cdot q_n(t), \quad a_0^2 = \frac{\lambda_0}{C_{V_0}}. \quad (3.10)$$

Для розв'язання системи рівнянь (3.6) – (3.10) використовуємо стандартне косинус-перетворення Фур'є [68, 89] та, у підсумку, отримуємо для функції $\theta(z,t)$ наступний вираз:

$$\begin{aligned} \theta(z,t) = & \frac{a_0^2}{H} \cdot \int_0^t \bar{q}_n(\tau) d\tau + \frac{2 \cdot a_0^2}{H} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H} \cdot \\ & \cdot \left(\int_0^t \bar{q}_n(\tau) \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot (t-\tau)} d\tau \right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Для розглядуваного випадку $q_n(t) = q_n = \text{const}$, вираз (3.11) спрощується:

$$\begin{aligned} \theta(z,t) = & q_n \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} \cdot \right. \\ & \left. \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

З спеціальної літератури [] знаходимо, що

$$2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} = -\frac{H^2 - 3z^2}{6H}. \quad (3.13)$$

Тоді отримуємо

$$\theta(z,t) = q_n \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + 2H \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{\pi^2 \cdot n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi \cdot a_0 \cdot n}{H}\right)^2 \cdot t} \right]. \quad (3.14)$$

Враховуючи (3.5), у підсумку отримуємо для функції $T(z,t)$ наступний вираз:

$$T(z,t) = \left\{ T_0^{v+1} + \frac{(v+1) \cdot q_n}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{a_0^2 \cdot t}{H} + \frac{3z^2 - H^2}{6H} + \frac{2H}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \cdot \frac{\cos \frac{\pi \cdot n \cdot z}{H}}{n^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi a_0 n}{H} \right)^2 \cdot t} \right] \right\}^{\frac{1}{v+1}}. \quad (3.15)$$

Циліндричний шар. Розглядаються протяжний циліндричний шар радіусів R_1, R_2 ($R_1, R_2 \ll D$ – довжина шару) (рис. 3.2). Для використовуваних на практиці значень R_1, R_2 ($R_1, R_2 = (15 \dots 35) \cdot 10^{-3}$ м) виконується умова $(R_1 - R_2) \sim \delta = 2 \cdot (a_0^2 \cdot \tau)^{1/2}$, тобто глибина проникнення теплової хвилі у шар наближається до її товщини. Тоді такий шар можна розглядати як обмежене циліндричне середовище, верхня поверхня якого нагрівається тепловим потоком, а на нижній поверхні здійснюється теплообмін, відповідний умовам адіабатичності (невисокі температури, навколишнє середовище з низьким коефіцієнтом теплопровідності). Приймається, що тепловий потік рівномірно розподілений вздовж поверхні шару, тобто $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$, а тепловіддача за рахунок конвекції та радіації не враховується.

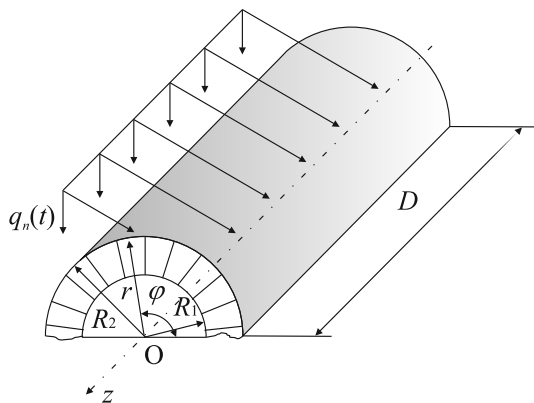


Рисунок 3.2. Схема нагрівання циліндричного шару зовнішньою тепловою дією: R_1 , R_2 , D – радіуси та довжина шару, м; $q_n(t)$ – поверхнева густина теплового впливу, Вт/м²; r , z , φ – циліндричні координати.

Рівняння математичної моделі розповсюдження тепла у необмеженому циліндричному шарі мають вигляд [21, 35]:

$$C_V(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} [\lambda(T) \cdot T], \quad t > 0, \quad R_1 < r < R_2, \quad (3.16)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (3.17)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_2} = q_n(t), \quad (3.18)$$

$$\lambda(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = 0, \quad (3.19)$$

де $T(r, t)$ – поточна температура шару.

Враховуючи $C_V(T)$ та $\lambda(T)$ отримуємо

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a_0^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right), \quad (3.20)$$

$$\theta|_{t=0} = 0, \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=R_2} = \bar{q}_n(t), \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = 0, \quad (3.23)$$

$$\theta = T^{\nu+1} - T_0^{\nu+1}, \quad \bar{q}_n(t) = \frac{q_n(t) \cdot (\nu + 1)}{\lambda_0}. \quad (3.24)$$

Використовуючи кінцеве інтегральне перетворювання Ханкеля [125] та враховуючи, що $q_n(t) = q_n = \text{const}$, отримуємо розв’язок системи (3.20) – (3.23) у вигляді:

$$\theta(r,t)=q_n \cdot R_2 \cdot \left\{ \frac{R_2^2}{R_2^2-R_1^2} \cdot \left[\frac{2a_0^2 \cdot t}{R_2^2} - \frac{1}{4} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_2^2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{R_1^2}{R_2^2} \cdot \left(\ln \frac{r}{R_1} + \frac{R_2^2}{R_2^2-R_1^2} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2} + \frac{3}{4} \right) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi}{\mu_n} \cdot \frac{I_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \cdot I_1(\mu_n)}{I_1^2\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) - I_1^2(\mu_n)} \cdot \right. \\ \left. \cdot \left[I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R_2}\right) \cdot Y_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) - Y_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R_2}\right) \cdot I_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \right] \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R_2}\right)^2 \cdot t} \right\}, \quad (3.25)$$

де μ_n – корні характеристичного рівняння []:

$$I_1\left(\mu \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \cdot Y_1(\mu) = Y_1\left(\mu \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \cdot I_1(\mu), \quad (3.26)$$

де I_0 , I_1 , Y_0 , Y_1 – функції Беселя [].

З врахуванням (3.24), остаточно, отримуємо наступний вираз для $T(r,t)$:

$$T(r,t)=\left\{ T_0^{v+1} + \frac{q_n \cdot (v+1) \cdot R_2}{\lambda_0} \cdot \left[\frac{R_2^2}{R_2^2-R_1^2} \cdot \left(\frac{2a_0^2 \cdot t}{R_2^2} - \frac{1}{4} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_2^2} \right) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{R_1^2}{R_2^2} \cdot \left(\ln \frac{r}{R_1} + \frac{R_2^2}{R_2^2-R_1^2} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2} + \frac{3}{4} \right) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi}{\mu_n} \cdot \frac{I_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \cdot I_1(\mu_n)}{I_1^2\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) - I_1^2(\mu_n)} \cdot \right. \\ \left. \cdot \left[I_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R_2}\right) \cdot Y_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) - Y_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R_2}\right) \cdot I_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right) \right] \cdot e^{-\left(\frac{\mu_n \cdot a_0}{R_2}\right)^2 \cdot t} \right\}^{\frac{1}{v+1}}. \quad (3.27)$$

Як показали попередні розрахунки, ряд у виразі (3.27) швидко сходиться по μ_n . Тому у розрахунках з прийнятною для практики точністю можна обмежитися 4...5 членами ряду (4...5 коренями рівняння (3.26)).

Для проведення розрахунків функції Беселя $I_1(\mu_n)$, $I_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right)$, $Y_0\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R_2}\right)$, $Y_1\left(\mu_n \cdot \frac{R_1}{R_2}\right)$ з високим ступенем точності (відносна похибка не перевищує 10^{-5} %) апроксимуються поліномами [125].

3.2. Визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних впливів, перевищення яких призводить до передчасного загоряння та вибухонебезпечного розвитку горіння спалахувачів

Отримані формули (3.15), (3.26) та (3.27) дозволяють за допомогою відомих фізико-технічних характеристик сумішей, а також стандартних пакетів прикладних програм [36, 108, 166-168], проводити розрахунки в діалоговому режимі та режимі реального часу на сучасних комп'ютерах розподілів температур у поверхневих шарах широкого класу зразків ПС різної геометричної форми та розмірів в залежності від основних параметрів зовнішніх термодій (величини теплового потоку q_n та часу його дії t), а також визначати їх критичні значення.

В результаті проведених досліджень (рис. 3.3, 3.4) встановлено, що зростання темпового потоку q_n від $1,7 \cdot 10^5$ Вт/м² до $2,9 \cdot 10^6$ Вт/м² призводить до зростання температури поверхні заряду T_n (максимальної температури при поверхневому нагріванні ПС) у 3...4 рази при часі термічного впливу $t = 30...45$ с, а при $t \geq 50...70$ с відбувається різке зростання T_n (більше, ніж у 10...15 разів).

Експериментально [115, 117] було встановлено наступні діапазони зміни температури займання T_z частинок АМС у активних газоподібних продуктах розкладання окиснювача, які характерні для подальшого розвитку стійкого, не вибухонебезпечного їх горіння (рис. 3.5):

для суміші АМС + NaNO₃:

$$T_3 = 810 \dots 1320 \text{ К } (C_{O_2} = 0,38; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм}; 10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па});$$

(3.28)

для суміші АМС + KNO₃:

$$T_3 = 860 \dots 1370 \text{ К } (C_{O_2} = 0,32; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм};$$

$$10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па});$$

(3.29)

для суміші АМС + Sr(NO₃)₂:

$$T_3 = 950 \dots 1460 \text{ К } (C_{O_2} = 0,15; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм};$$

$$10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па});$$

(3.30)

для суміші АМС + Ba(NO₃)₂:

$$T_3 = 1070 \dots 1490 \text{ К } (C_{O_2} = 0,12; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм};$$

$$10^5 \text{ Па} \leq P \leq 10^7 \text{ Па});$$

(3.31)

Як пожежовибухонебезпечні термічні впливи на поверхню зарядів ПС приймаються дії, що мають критичні значення теплових потоків q_n від зовнішніх джерел тепла та часів їх дії t^* , при яких температура поверхні зарядів T_n задовольняє умові:

$$T_n > T_3,$$

(3.32)

де T_3 – температура, при якій починається процес екзотермічного окиснення частинок порошку АМС у газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача (температура займання частинок металевого пального у активних продуктах розкладання).

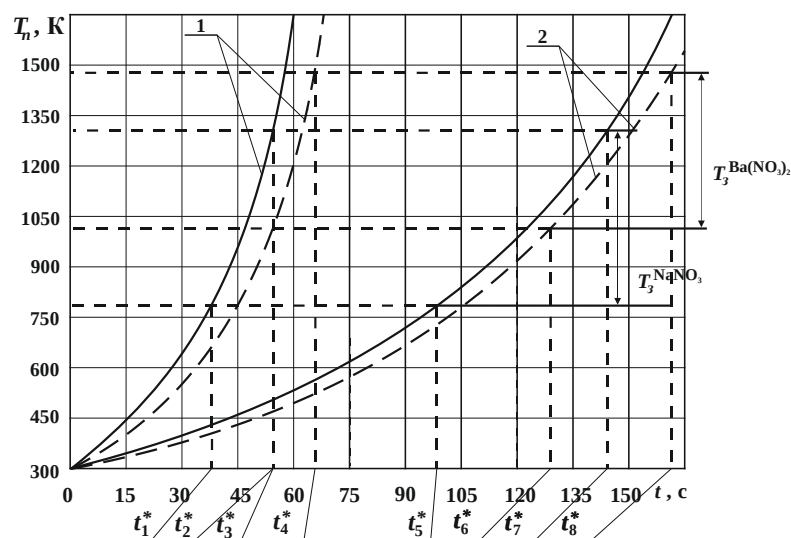


Рисунок 3.3. Залежності температури поверхні заряду ПС у вигляді поверхневого шару від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 2,9 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,7 \cdot 10^5$ Вт/м²; ———— – суміш AMC + NaNO₃; - - - - - – суміш AMC + Ba(NO₃)₂.

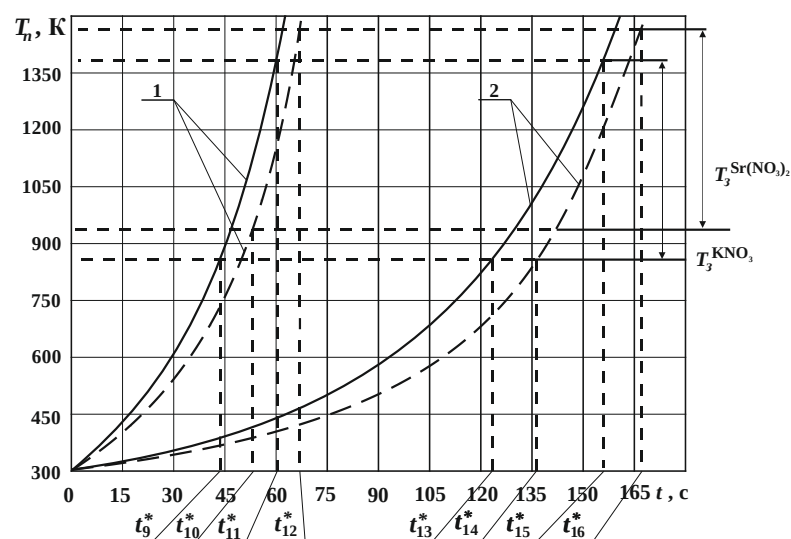


Рисунок 3.4. Залежності температури поверхні заряду ПС у вигляді циліндричного шпару від зовнішнього теплового потоку q_n та часу його дії t : 1 – $q_n = 2,9 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2 – $q_n = 1,7 \cdot 10^5$ Вт/м²; ———— – суміш AMC + KNO₃; - - - - - – суміш AMC + Sr(NO₃)₂.

Порівнюючи отримані вище діапазони температури T_n з вказаними діапазонами зміни температури $T_3^{(i)}$ ($i = \overline{1, 4}$) ((3.28) – (3.31)) можна встановити, що, дійсно, тільки при певних значеннях розглядуваних параметрів зовнішніх термодій (q_{nj} ($j = 1, 2, \dots$)) та t_j^* ($j = 1, 2, \dots$)) та технологічних параметрів зарядів ПС (співвідношення компонентів, коефіцієнта їх ущільнення, діаметра та висоти заряду) значення T_n починають перевищувати $T_3^{(i)}$, що призводить до їх швидкого займання (у межах $3 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ с) та швидкого розвитку процесу горіння зарядів ПС в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. В результаті відбувається передчасне спрацьовування основних зарядів піротехнічних виробів та пожежонебезпечне руйнування їх корпусів з викидом у навколишнє середовище високотемпературних продуктів, які руйнують та підпалюють навколишні об'єкти.

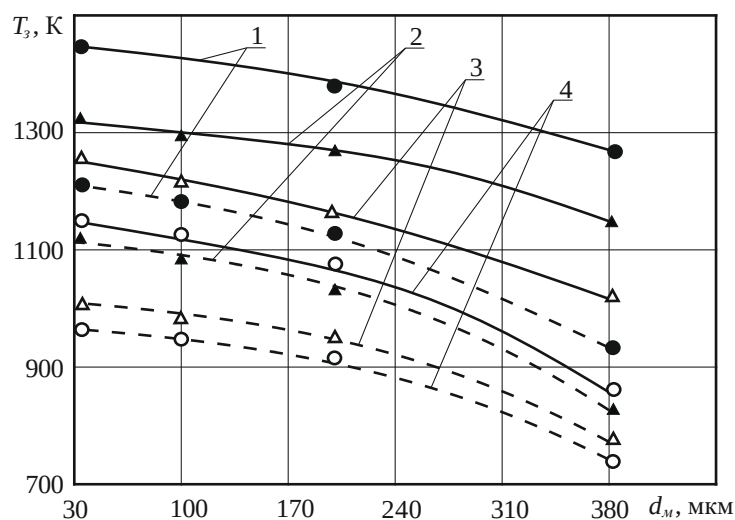


Рисунок 3.5. Залежності температури T_3 від середнього розміру частинок порошку АМС для різних значень відносної концентрації кисню C_{O_2} , зовнішнього тиску P та природи окиснювача (● – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; ▲ – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; Δ – NaNO_3 ; ○ – KNO_3): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,4$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; 4 – $C_{O_2} = 0,8$; — — — — — $P = 10^5$ Па; - - - - - $P = 10^7$ Па.

3.3. Термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння спалахувачів та вмісту в них високотемпературного конденсату

Термодинамічні розрахунки піротехнічних сумішей з гетерогенними та гомогенними продуктами згоряння, до яких відносяться й розглядувані ПС, у багато в чому подібні (див. розділ 1). При цьому склад продуктів згоряння знаходять з рішення системи нелінійних алгебраїчних рівнянь: хімічної рівноваги, матеріального та енергетичного балансу. Розрахунки проводять при наступних припущеннях: нескінченно велика швидкість хімічних реакцій і, як наслідок, рівноважність складу; ідеальне перемішування компонентів по перетину; відсутність теплопередачі; рівномірність полів температури та тиску; рівноважний розподіл енергії за ступенями вільності. Для гетерогенних продуктів додатково вводиться припущення фазової, теплової та динамічної рівноваги конденсованої речовини, об'єм якої, як правило, нехтують.

У роботах [96, 99, 101] запропоновано метод розрахунку продуктів згоряння високометалізованих піротехнічних сумішей (більше 30...40 % металевих палив), який полягає у тому, що спочатку за допомогою мінімізації вільної енергії визначають фазовий стан усіх продуктів реакції та наближено їх концентрації. Потім за допомогою модифікованого методу констант рівноваги знаходять точні значення концентрацій продуктів реакції та рівноважну температуру. Такий підхід дозволяє в режимі діалогу та реального часу на сучасних комп'ютерах за допомогою стандартних пакетів прикладних програм отримувати інформацію про термодинамічні властивості приблизно 740 газоподібних та 250 конденсованих з'єднань, що утворюють 47 хімічних елементів [102, 108, 114].

Як відомо оцінка енергетичних можливостей сумішей може бути проведена по питомому імпульсу [43, 44]:

$$I = \left(\frac{2k}{k-1} \cdot \frac{R_0}{\mu g} T_k \eta_t \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.33)$$

де k – показник адіабати; g – прискорення вільного падіння; R_0 – газова стала; T_k – температура у камері згоряння; μ – молекулярна маса продуктів згоряння; $\eta_t = 1 - \left(\frac{P_0}{P_k} \right)^{\frac{k-1}{k}}$ – термічний ККД двигуна; $\frac{P_0}{P_k}$ – відношення тисків на виході та у камері згоряння.

Очевидно, що для збільшення питомого імпульсу суміші необхідно відшукати композиції, продукти згоряння яких мають підвищений тепловміст та високу температуру горіння.

У табл. 3.1 наведено дані термодинамічних розрахунків температури продуктів згоряння T_z та відносного вмісту у них високотемпературного конденсату для стехіометричних сумішей ($\alpha = 1,0$) металевих пальних та кисневмісних окиснювачів, що широко використовуються нині при розробці серійних піротехнічних виробів різного призначення (освітлювальних, сигнальних та імітаційних патронів та снарядів, трасувальних та запалювальних засобів, спалахувальних складів, елементів ракетно-космічної техніки, піротехнічних ІЧ-випромінювачів та ін.) [36, 108, 166-168, 187-189].

Таблица 3.1

Основні термодинамічні характеристики стехіометричних двокомпонентних піротехнічних сумішей металеве пальне + кисневмісний окиснювач

Суміш Харак- теристика	P , МПа	Mg + NaNO ₃	Mg + KNO ₃	Mg + Ba(NO ₃) ₂	Mg + Sr(NO ₃) ₂	Al + NaNO ₃	Al + KNO ₃	Al + Ba(NO ₃) ₂	АМС + NaNO ₃
T_z , К	10	3988	3966	4188	4154	4714	4670	4737	4350
	1,0	3090	3089	3098	3143	3743	3738	3768	3417
	0,1	2533	2533	2547	2570	3042	3040	3062	2789
g_k	10	0,64	0,58	0,68	0,72	0,66	0,59	0,50	0,65
	1,0	0,48	0,44	0,36	0,62	0,61	0,54	0,39	0,53
	0,1	0,46	0,41	0,30	0,51	0,58	0,52	0,38	0,41

Продовження таблиці 3.1

Суміш Характеристика	P , МПа	AMC + KNO_3	AMC + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	AMC + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Mg + NH_4NO_3	Mg + RbNO_3	Mg + NH_4ClO_4	Mg + KClO_4	Al + NH_4NO_3
T_c , К	10	4318	4528	4463	3627	3982	3930	4250	4130
	1,0	3415	3471	3433	2941	3091	3039	3155	3409
	0,1	2787	2823	2805	2443	2533	2500	2668	2819
g_k	10	0,59	0,69	0,57	0,59	0,46	0,41	0,41	0,67
	1,0	0,48	0,56	0,38	0,43	0,35	0,29	0,33	0,65
	0,1	0,45	0,51	0,34	0,38	0,33	0,28	0,28	0,67

Продовження таблиці 3.1

Суміш Характеристика	P , МПа	Al + RbNO_3	Al + NH_4ClO_4	Al + KClO_4	Be + NH_4NO_3	Be + NaNO_3	Be + KNO_3	Be + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Be + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
T_c , К	10	4691	4537	5071	3726	4746	4692	4862	4607
	1,0	3742	3581	3839	3102	3792	3786	3854	3791
	0,1	3042	2914	3075	2678	3027	3025	3062	3038
g_k	10	0,46	0,53	0,48	0,47	0,63	0,55	0,56	0,41
	1,0	0,42	0,53	0,44	0,37	0,54	0,47	0,44	0,34
	0,1	0,39	0,56	0,44	0,30	0,39	0,35	0,32	0,25

Продовження таблиці 3.1

Суміш Характеристика	P , МПа	Be + RbNO_3	Be + NH_4ClO_4	Be + KClO_4	Ti + NH_4NO_3	Ti + NaNO_3	Ti + KNO_3	Ti + RbNO_3	Ti + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
T_c , К	10	4715	4216	5278	3779	4193	4147	4177	4598
	1,0	3791	3394	3912	3091	3291	3286	3292	3344
	0,1	3027	2812	3067	2529	2631	2630	2632	2663
g_k	10	0,40	0,31	0,47	0,72	0,68	0,63	0,49	0,76
	1,0	0,35	0,24	0,38	0,58	0,51	0,47	0,36	0,43
	0,1	0,25	0,17	0,25	0,47	0,38	0,35	0,27	0,31

Продовження таблиці 3.1

Суміш Характеристика	P , МПа	Ti + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Ti + NH_4ClO_4	Ti + KClO_4	Zn + NH_4NO_3	Zn + NaNO_3	Zn + KNO_3	Zn + RbNO_3	Zn + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
T_c , К	10	4514	4258	4785	1970	2516	2320	2286	2898
	1,0	3320	3255	3450	1583	2060	2047	2060	2204
	0,1	2644	2601	2699	1368	1664	1662	1665	1731
g_k	10	0,67	0,52	0,39	0,51	0,84	0,82	0,67	0,83
	1,0	0,33	0,34	0,16	0,37	0,77	0,74	0,62	0,69
	0,1	0,24	0,23	0,05	0,31	0,73	0,70	0,59	0,64

Продовження таблиці 3.1

Суміш	P , МПа	Zn + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Zn + NH_4ClO_4	Zn + KClO_4	Zr + NH_4NO_3	Zr + NaNO_3	Zr + KNO_3	Zr + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Zr + RbNO_3
-------	--------------	------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------	----------------------------------	-------------------------	------------------------	------------------------------------	-------------------------

Характеристика \									
T_z, K	10	2824	2799	3071	4320	4710	4693	4779	4700
	1,0	2196	2131	2204	3558	3944	3939	4002	3943
	0,1	1730	1692	1729	2950	3265	3264	3304	3266
g_k	10	0,85	0,43	0,64	0,80	0,73	0,68	0,65	0,57
	1,0	0,74	0,30	0,50	0,79	0,61	0,57	0,54	0,47
	0,1	0,68	0,24	0,45	0,75	0,51	0,48	0,45	0,40

Продовження таблиці 3.1

Суміш Характеристика \	$P,$ МПа	Zr + Ba(NO ₃) ₂	Zr + NH ₄ ClO ₄	Zr + KClO ₄
T_z, K	10	4770	4639	4920
	1,0	3986	3759	4039
	0,1	3293	3073	3296
g_k	10	0,58	0,67	0,53
	1,0	0,46	0,67	0,42
	0,1	0,39	0,69	0,38

З табл. 3.1 випливає, що поряд з широким діапазоном зміни рівноважної температури продуктів згоряння (1375...5278 K) звертає на себе увагу значна частка конденсованих продуктів згоряння, яка може досягати 0,76. Це найбільш характерна особливість горіння високометалізованих піротехнічних сумішей. Крім цього, було встановлено, що максимальні значення T_{zmax} та g_{kmax} для нормального зовнішнього тиску $P = 10^5$ Па спостерігаються при $\alpha = \alpha_{T_{zmax}} = 0,95 \dots 1,03$ (табл. 3.2).

З даних табл. 3.2 випливає, що T_{zmax} змінюється від 1373 K (для суміші Zn + NH₄NO₃) до 5075 K (для суміші Al + KClO₄), а g_{kmax} – від 0,09 (для суміші Ti + KClO₄) до 0,76 (для суміші Zr + NH₄NO₃).

Таблиця 3.2

Значення T_{zmax} та g_{kmax} для двокомпонентних піротехнічних сумішей металеве паливо + кисневмісний окиснювач

Суміш Характеристика \	Mg + NaNO ₃	Mg + KNO ₃	Mg + Ba(NO ₃) ₂	Mg + Sr(NO ₃) ₂	Al + NaNO ₃	Al + KNO ₃	Al + Ba(NO ₃) ₂	АМС + NaNO ₃
T_{zmax}, K	2535	2514	2551	2575	3045	3042	3063	2791
g_{kmax}	0,48	0,43	0,32	0,53	0,59	0,54	0,39	0,43

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	AMC + KNO ₃	AMC + Ba(NO ₃) ₂	AMC + Sr(NO ₃) ₂	Mg + NH ₄ NO ₃	Mg + RbNO ₃	Mg + NH ₄ ClO ₄	Mg + KClO ₄	Al + NH ₄ NO ₃
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	2789	2825	2807	2444	2535	2507	2669	2823
$g_{\text{стах}}$	0,47	0,53	0,36	0,39	0,36	0,31	0,29	0,69

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	Al + RbNO ₃	Al + NH ₄ ClO ₄	Al + KClO ₄	Be + NH ₄ NO ₃	Be + NaNO ₃	Be + KNO ₃	Be + Sr(NO ₃) ₂	Be + Ba(NO ₃) ₂
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	3043	4539	5075	2673	3031	3028	3065	3043
$g_{\text{стах}}$	0,40	0,55	0,51	0,32	0,42	0,37	0,34	0,24

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	Be + RbNO ₃	Be + NH ₄ ClO ₄	Be + KClO ₄	Ti + NH ₄ NO ₃	Ti + NaNO ₃	Ti + KNO ₃	Ti + RbNO ₃	Ti + Sr(NO ₃) ₂
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	3032	2817	3073	2533	2632	2634	2635	2667
$g_{\text{стах}}$	0,28	0,21	0,28	0,52	0,39	0,37	0,33	0,35

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	Ti + Ba(NO ₃) ₂	Ti + NH ₄ ClO ₄	Ti + KClO ₄	Zn + NH ₄ NO ₃	Zn + NaNO ₃	Zn + KNO ₃	Zn + RbNO ₃	Zn + Sr(NO ₃) ₂
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	2645	2603	2708	1373	1669	1665	1668	1735
$g_{\text{стах}}$	0,26	0,25	0,09	0,33	0,74	0,71	0,62	0,67

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	Zn + Ba(NO ₃) ₂	Zn + NH ₄ ClO ₄	Zn + KClO ₄	Zr + NH ₄ NO ₃	Zr + NaNO ₃	Zr + KNO ₃	Zr + Sr(NO ₃) ₂	Zr + RbNO ₃
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	1734	1693	1733	2955	3267	3265	3305	3271
$g_{\text{стах}}$	0,69	0,26	0,47	0,76	0,54	0,49	0,46	0,43

Продовження таблиці 3.2

Суміш Харак- теристика	Zr + Ba(NO ₃) ₂	Zr + NH ₄ ClO ₄	Zr + KClO ₄
$T_{\text{стах}}, \text{K}$	3295	3076	3298
$g_{\text{стах}}$	0,40	0,71	0,42

Що стосується ПС, то за допомогою термодинамічних розрахунків були визначені залежності температури T_z та складу продуктів згоряння сумішей, включаючи вміст високотемпературного конденсату, від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача α та його природи) та тиску P зовнішнього середовища. Встановлено наступні закономірності: температура T_z має максимальні значення $T_{zmax} = 2791...4532$ К при $\alpha = \alpha_{T_{zmax}} = 0,98...1,02$ та $P = 10^5...10^7$ Па; збільшення зовнішнього тиску призводить до збільшення T_z та вмісту високотемпературного конденсату g_k у 1,4...1,6 разу, при цьому з зростанням α залежності $T_z(P)$ та $g_k(P)$ підсилюються.

На завершення проаналізуємо, спираючись на існуючі дані [36, 108], можливості утворення високотемпературних конденсованих продуктів згоряння металізованих піротехнічних сумішей, що має велике практичне значення при оцінці пожежонебезпечних ситуацій при передчасному спрацьовуванні піротехнічних виробів на основі вказаних сумішей в умовах спалахування складських приміщень, де вини зберігаються, або при штатному запуску виробів.

Конденсовані речовин утворюються при горінні більшості металів та виділяються з газоподібної фази у камері згоряння або при розширенні потоку у соплі [36, 166]. У конденсованому стані можуть знаходитися оксиди металів, вуглець, а також деякі технологічні та експлуатаційні добавки, що вводяться у суміш в кількості 0,5...2 % (сажа, оксид магнію, хромат калію та ін.) [108, 168].

Другим важливим продуктом, що становить основу конденсованих продуктів згоряння, є вуглець, який утворюється у відповідності з наступними реакціями [36, 108].

Так основною хімічною реакцією, яка визначає склад продуктів згоряння вуглеводневого палива з кисневмісних окиснювачем, є реакція водяного газу



При низькій температурі продуктів згоряння (нижче 1470 К) сильно проявляються побічні вторинні реакції утворення метану і сажі (особливо при нестачі кисню). Сажа утворюється в ході реакції



Твердий вуглець може також утворюватися при горінні металів у вуглекислому газі. Процес утворення вуглецю складається з стадій нагрівання вуглеводню, утворення зародків частинок (протягом 0,01...0,3 с) і зростання частинок (протягом 0,1...1 с). Чим більше швидкість руху потоку вуглецю і швидкість нагріву, тим дрібніше утворюються частинки. При підвищенні концентрації вуглеводню розмір частинок збільшується. За даними електронно-мікроскопічних досліджень частинки вуглецю, що утворюються з вуглеводневих газових сумішей, характеризуються розмірами 0,045...0,414 мкм. При одночасному зростанні можливе з'єднання частинок в ланцюжки довжиною до 10 мкм.

При горінні металізованих піротехнічних сумішей на поверхні горіння утворюються агломерати алюмінію з розмірами 30...300 мкм [36, 108]. Процес супроводжується спіканням індивідуальних частинок і їх плавленням. Оксидна плівка руйнується і з'являються краплі, які хімічно реагують. Відмічено, що займання крапель відбувається одночасно з відривом від поверхні горіння, однак у деяких сумішей спостерігається світіння крапель на поверхні. Зростання конденсованих частинок оксиду відбувається внаслідок осадження пароподібної речовини і конденсованих зародків за складними законами. Експериментальні дослідження цих процесів вкрай утруднені через малу тривалість, високі тиски, температури та непрозорість продуктів згоряння.

Встановлено, що при спалюванні алюмінізованих піротехнічних сумішей 70 % частинок оксиду мають розмір менше 1,3 мкм, 90 % – менше

1,7 мкм, а 3 % знаходяться в діапазоні розмірів 2...5 мкм [36, 108]. При горінні високометалізованих сумішей (коли вміст металу перевищує 30 %) на поверхні горіння утворюються агломерати, іноді на порядок і більше перевершують за розміром частинки, що вводяться спочатку до складу суміші. Розмір агломератів сягає 2000 мкм. При вмісті металу у суміші більше 60 % можливе утворення каркасу (товстий шар шлаку), що нагадує за формою вихідний заряд [36].

Встановлено, що внаслідок дифузії речовин, що випаровуються, до зародків в процесі руху продуктів згоряння в полум'ї відбувається зростання конденсованих частинок [108]. На частинки діють аеродинамічні сили, що призводять до деформації, дроблення великих частинок та коагуляції дрібних. В результаті розмір частинок може змінюватися в діапазоні від 0 до 13 мкм. При цьому верхня межа відповідає діаметру найбільш стійких крапель, а найбільш ймовірний розподіл частинок за розмірами задовольняє експоненціальному закону [168]. Згідно запропонованій фізичній моделі зростання частинок в продуктах згоряння, швидкість утворення зародків постійна, дифузія газоподібного алюмінію і його субоксидів до поверхні частинки відбувається з протіканням гетерогенної реакції утворення конденсату, а швидкість зростання пропорційна градієнту концентрації і площі поверхні частинки, що добре відповідає експериментальним даним про розподіл частинок за розмірами [36].

При дослідженні розбавлених дифузійних полум'їв встановлено, що утворення зародків, що мають широкий спектр розмірів, відбувається поблизу центру полум'я. В даний час неможливо провести чисельний розрахунок швидкості утворення зародків і функції розподілу їх за розмірами. Тому на практиці користуються емпіричними залежностями. Так, при горінні металізованих піротехнічних сумішей центрами конденсації можуть бути агломерати, які диспергуються з поверхні горіння в зону полум'я.

При русі продуктів згоряння у потоці, що прискорює, відбувається відставання частинок за швидкостями, їх зіткнення та коагуляція [108]. При цьому оцінка зростання частинок при поздовжньому зіткненні, показала, що отримане розрахункове значення середнього діаметра (порядку 11 мкм) у 2...3 рази менше експериментально спостережної величини.

Встановлено, що більшість теоретичних моделей процесу зростання частинок передбачає, що на будь-якій стадії переважає якийсь один механізм. Так, вплив акустичних полів, що виникають при горінні металізованих сумішей у ракетних двигунах, на кінетику зростання частинок розраховувався за таких припущень [43, 44]: зіткнення відбуваються внаслідок неузгодженості частинок за швидкостями; зіткнення обумовлені впливом акустичних коливань; відбуваються зіткнення і конденсація; одночасно діють всі перераховані чинники. У всіх чотирьох варіантах отримано максимум швидкості зростання частинок та встановлено зменшення швидкості їх зростання в міру зменшення лічильної концентрації частинок. Можна також відмітити, що процес зростання закінчується в момент затвердіння частинок. Зроблено висновок, що зіткнення частинок в полум'ї не призводять до зміни експоненціального розподілу частинок за розмірами незалежно від того, чим вони обумовлені (броунівським рухом або впливом акустичних коливань). Показано, що механізми конденсації і зростання частинок в полум'ї внаслідок акустичних коливань можна розглядати як побічні порівняно з зіткненнями, зумовленими неузгодженістю частинок за швидкостями. У той же час конденсація може змінити остаточний розмір частинок на 4 ... 12 %, а акустичні коливання на 5 %. Врахування всіх процесів, що протікають одночасно, може привести до збільшення середнього діаметра частинок оксиду на 8...16 %.

Наявність агломератів металевих частинок в продуктах згоряння металізованих сумішей веде, крім того, до збільшення ймовірності

нестійкості їх процесу горіння, яка пов'язана з зашлакуванням поверхні горіння сумішей при накопиченні на них високотемпературного, хімічно активного і великого конденсату внаслідок випадання великих агломератів з двофазного потоку продуктів згоряння.

Слід відмітити, що нині питання механізму утворення агломератів, їх фізико-хімічні властивості та структура, а також вплив агломераційного процесу на горіння піротехнічних сумішей в різних умовах досліджені недостатньо.

Крім цього, для формування загальної бази даних по пожежонебезпечним властивостям розглядуваних ПС (для сумішей з порошків АМС з широко використовуваним у піротехніці нітратовмісним окиснювачем (NaNO_3)) були проведені термодинамічні розрахунки температури продуктів згоряння вказаних сумішей в залежності від співвідношення компонентів та стану навколишнього середовища (температури нагріву, тиску та ін.) (табл. 3.3) [64, 115, 117].

При розрахунках враховувалась можливість утворення тільки тих газоподібних та конденсованих продуктів, для яких нині відомі термодинамічні функції: гази – O^Γ , O_2^Γ , O_3^Γ , N^Γ , N_2^Γ , N_3^Γ , N_4^Γ , NO^Γ , NO_2^Γ , $\text{N}_2\text{O}^\Gamma$, Na^Γ , Na_2^Γ , NaO^Γ , $\text{Na}_2\text{O}^\Gamma$, $\text{Na}_2\text{O}_2^\Gamma$, Mg^Γ , MgO^Γ , Al^Γ , Al_2^Γ , AlO^Γ , $\text{Al}_2\text{O}^\Gamma$, AlN^Γ ; конденсати – Na^K , Na_2O^K , Mg^K , MgO^K , Al^K , Al_2^K , Al_2O_3^K , AlN^K . За даними розрахунків, в газоподібних і конденсованих продуктах згоряння містяться десятитисячні частки N^Γ , NO_2^Γ , тисячні – Na_2^Γ , $\text{Na}_2\text{O}^\Gamma$, Mg_2^Γ , Al_2^Γ , соті – O^Γ , NO^Γ , NaO^Γ , Na^K , AlO^Γ , десяті – O_2^Γ , O^Γ , N_2^Γ , Na^Γ , MgO^Γ , $\text{Al}_2\text{O}^\Gamma$, Mg^Γ , Na_2O^K , Mg^K , MgO^K , Al^K , Al_2O_3^K , AlN^K .

Таблиця 3.3

Залежність температури продуктів згоряння (T_z , К) сумішей АМС + NaNO_3 від коефіцієнта надлишку окиснювача (α) при різних тисках (P , Па)

α	P , 10^5 Па
----------	-----------------

	1	10	50	100
0,1	1690	1870	1960	2127
0,2	1759	1990	2250	2438
0,5	2620	2833	3083	3159
1,0	3334	3637	4042	4301
1,5	2916	3032	3130	3241
2,0	2670	2835	2963	3093
3,0	2451	2685	2705	2876
3,5	2125	2314	2470	2694
4,0	1873	2017	2184	2357
4,5	1680	1825	1948	2186
5,0	1463	1674	1797	1983

З даних розрахунків також випливає, що найбільш сильно якісний та кількісний склад продуктів згоряння сумішей АМС + NaNO_3 залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача (при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па). При цьому з даних про склад основних продуктів згоряння можна виділити наступні характерні діапазони по α (табл. 3.4).

Отримані результати термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згоряння ПС дозволяють на стадії розробки та проектування піротехнічних виробів на їх основі визначати можливі пожежонебезпечні ситуації при передчасному спрацюванні виробів в умовах спалахування складських приміщень, де вони зберігаються, або при їх штатному запуску.

Таблиця 3.4

Якісний склад кінцевих продуктів згоряння суміші АМС + NaNO_3 при різних значеннях α і P

Діапазон зміни α	Діапазон зміни T_z (К) при тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па	Основні продукти згоряння	
		Газоподібні	Конденсовані
0,1...0,2	1690...2438	$\text{Na}^r, \text{Mg}^r, \text{N}_2^r$	$\text{Mg}^k, \text{MgO}^k$

0,2...0,5	2438...3159	$\text{Na}^r, \text{N}_2^r, \text{Mg}^r, \text{Al}^r, \text{Al}_2\text{O}^r$	$\text{MgO}^k, \text{Mg}^k, \text{Al}_2\text{O}_3^r, \text{AlN}^k, \text{Al}^k$
0,5...1,0	3159...4301	$\text{Na}^r, \text{N}_2^r, \text{O}_2^r, \text{MgO}^r, \text{Al}^r, \text{O}^r$	$\text{MgO}^k, \text{Al}_2\text{O}_3^k$
1,0...1,5	4301...3241	$\text{Na}^r, \text{N}_2^r, \text{O}_2^r, \text{O}^r, \text{MgO}^k$	$\text{MgO}^k, \text{Al}_2\text{O}_3^k$
1,5...2,0	3241...3093	$\text{Na}^r, \text{N}_2^r, \text{O}_2^r, \text{MgO}^r$	MgO^k
2,0...5,0	3093...3983	$\text{Na}^r, \text{N}_2^r, \text{O}_2^r$	$\text{MgO}^k, \text{Na}_2\text{O}^k$

3.4. Розкриття механізму горіння спалахувачів та розробка моделі розвитку їх горіння в умовах зовнішніх термічних впливів

Аналіз фізико-хімічних процесів, що протікають у різних зонах горіння сумішей. Проведені дослідження [114, 149, 150, 203] поведінки компонентів сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів (нітрату натрію) в умовах підвищених температур нагріву, притаманних процесу горіння піротехнічних сумішей, дозволили встановити, що процес горіння ПС у середньому стаціонарний та протікає також, як й у порохів [70, 71, 138, 151, 174] у декількох просторово розділених зонах: конденсованій (к-фазі) на поверхні горіння та у газовій фазі (г-фазі – зоні полум'я).

Так з даних про термічне розкладання нітрату натрію та окиснення металу (див. розділ 1) випливає, що в пресованому зразку суміші до температури 581 К, відповідній температурі плавлення NaNO_3 , ніяких змін не відбувається. Витрати тепла, що йдуть на поліморфне перетворення з однієї кристалічної структури в іншу (при температурі $T = 376$ К) та плавлення окиснювача можна не враховувати в першому наближенні зважаючи на їх малість. Тому зміна температури у так званій зоні прогрівання к-фази суміші, що характеризується зміною температури від T_0 (початкова температура суміші) до $T_{пл}$ (температура плавлення NaNO_3), описується рівнянням теплопровідності

$$\lambda_c \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} - \rho_c u c_c \frac{\partial T}{\partial \xi} = 0, \quad (3.36)$$

де ξ – напрямок, який співпадає з напрямком координати x (див. рис. 3.7), протилежно якому розповсюджується фронт горіння по зразку суміші зі швидкістю u , м/с. При цьому у рівнянні (3.36) перший член відповідає кондуктивному потоку тепла (λ_c – коефіцієнт теплопровідності суміші, Вт/м·К), а другий (ρ_c та c_c – густина (кг/м³) та питома теплоємність (Дж/кг·К) суміші) – конвективному потоку. Інтегрування цього рівняння з врахуванням граничних умов

$$\begin{aligned} T &= T_0 \text{ при } \xi \rightarrow -\infty, \\ T &= T_{nl} \text{ при } \xi = 0, \end{aligned} \quad (3.37)$$

приводить до відомого “михельсонівського” розподілу температур [151, 174]

$$T = T_0 + (T_{nl} - T_0) e^{\frac{u\xi}{a_c^2}}, \quad (3.38)$$

де $a_c^2 = \frac{\lambda_c}{\rho_c c_c}$ – коефіцієнт температуропровідності суміші, м²/с.

В розділі 1 показано, що розкладання NaNO_3 починається одразу ж після його плавлення і з підвищенням температури помітно інтенсифікується. З фізичної точки зору ці реакції виявляються як локальні утворення газових пухирців к-фази суміші. Як показують численні експериментальні дослідження з нагрівання пресованих зразків, ці нагрівання не приводять до руйнування к-фази суміші як цілого. При більш високих температурах ($T = 1000 \dots 1300$ К), відповідних значенням температур поверхні T_n відбувається вже повне розкладання окиснювача (до O_2 , N_2 та ін.) по наступному кінетичному рівнянню (див. розділ 4):

$$\frac{d\psi_1}{dt} = K_1 e^{-E_1/RT}, \quad (3.39)$$

де ψ_1 – відносний ступінь розкладання окиснювача; K_1 , E_1 – кінетичні константи ($E_1 \gg RT$). Умова $E_1 \gg RT$ відповідає тому, що основне поглинання тепла в к-фазі, яке пов’язане з розкладанням окиснювача, практично

повністю зосереджене у достатньо вузькому інтервалі температур $\Delta T \cong 2RT_n^2 / E_1$, що прилягає до температури поверхні горіння [36, 108].

Згідно з експериментальними даними (див. розділ 1) у розплаві NaNO_3 , що газифікується, при температурах $T > 673 \text{ K}$ починається процес окиснення частинок металу. Аналітична обробка кінетичних кривих окиснення частинок металу в газоподібних продуктах розкладання розплаву окиснювача показує, що швидкість вказаного процесу описується наступним рівнянням [115, 117]:

$$\frac{d\psi_2}{dt} = K_2 \cdot C_{\text{O}_2}^m \cdot \rho_2^n \cdot e^{-E_2/RT} \quad \text{при} \quad E_2 \gg RT, \quad (3.40)$$

де ψ_2 – ступінь окиснення металу; K_2 – передекспоненціальний множник (с^{-1}); E_2 – енергія активації (кДж/моль); C_{O_2} , ρ_2 – відносний масовий вміст O_2 в газоподібних продуктах, відносна густина газового середовища (по відношенню до нормальних умов) відповідно; m , n – емпіричні константи, що залежать від природи металевих пального. При цьому з умови $E_3 \gg RT$ випливає, що інтенсивне передполум'яне окиснення частинок металевих пального в газоподібних продуктах розкладання окиснювача також протікає у вузькій реакційній зоні к-фази, де відбувається повна газифікація вказаних компонентів.

Мікрокінозйомка поверхні горіння суміші (використовувалася кінокамера СКС – 1 М, швидкість зйомки 3000...5000 кадр/с, див. розділ 2) показує, що спалахування частинок металевих пального відбувається одразу ж після їх виходу на поверхню горіння (рис. 3.6). При цьому межа розділу конденсованої та газової фаз характеризується суттєвою неоднорідністю залежно від співвідношення компонентів у суміші: при $0,6 < \alpha < 4,0$ – процес горіння в першому наближенні можна вважати стійким та квазістаціонарним (середня швидкість горіння на протязі усього процесу є сталою); при $\alpha < 0,6$ процес горіння стає нестійким та нестаціонарним; при $\alpha > 4,0$ 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 порохів [151, 174], можна охарактеризувати середньою температурою T_n . Проте експериментальні дані показують, що для горючих сумішей розглядуваного типу визначення вказаної температури T_n є вельми трудним. Це пов'язано з тем, що процеси, які протікають на поверхні горіння розглядуваної суміші (на відміну від порохів), досить складні. Так, наприклад, детальний аналіз показав, що відмінність в температурах частинок металу і розплаву окиснювача на поверхні горіння може досягати значень 433...673 К. Більше 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 виміряну T_n , як про деяку середню величину для всієї поверхні горіння, можна говорити лише приблизно [36, 108].



Рисунок 3.6. Кінокадри мікрокінозйомки поверхні горіння сумішей для різних значень співвідношення компонентів: 1 – суміші з $\alpha < 0,6$ (надлишок металевого пального (більше 60 %)); 2 – суміші з $0,6 < \alpha < 4,0$; 3 – суміші з $\alpha > 4,0$ (надлишок окиснювача (NaNO_3) (більше 70 %)).

З даних мікрокінозйомки поверхні горіння сумішей також витікає, що практично усі частинки металу спалахують на ній, а потім виносяться (диспергують) у зону полум'я, де вони згоряють у потоці газоподібних продуктів термічного розкладання окиснювача по дифузійному механізму.

В результаті підвищення температури продуктів згорання виникає тепловий потік, направлений до поверхні горіння. Область підвищення температури продуктів згорання є зоною тепловиділення в г-фазі. Зона тепловиділення характеризується термічною нерівноважністю компонентів. Наявність високотемпературних компонентів в потоці зони тепловиділення, оптична непрозорість цього потоку внаслідок інтенсивного випромінювання частинок оксидів металу також, як й при вимірюванні T_n , украй утруднюють вимірювання температури по довжині зони тепловиділення, наприклад, максимальної температури в кінці зони тепловиділення T_c (див. табл. 3.3). Для точного визначення складових теплового потоку q_k , що поступає на поверхню горіння суміші, необхідно розв'язати систему рівнянь, що описують основні процеси, які протікають в зоні тепловиділення, яка є областю течії газосуспензії, що складається з газоподібних продуктів розкладання суміші частинок металу, що горять, та твердих продуктів їх згорання, яка складається з п'яти суттєво нелінійний рівнянь, які до того ж зв'язані між собою [36, 108]. Точне розв'язання такої системи вельми складно навіть за допомогою сучасних комп'ютерів. 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 тепловий потік з газової фази можна оцінити лише наближено.

Механізм горіння сумішей та розроблена модель його розвитку.

Проведений аналіз експериментальних відомостей про фізико-хімічні процеси, що протікають у різних зонах горіння розглядуваних сумішей (суміші з $0,6 < \alpha < 4,0$) дозволяє встановити механізм їх горіння згідно якому процес перетворення вихідної суміші в продукти згорання в першому наближенні є стаціонарним, одновимірним і протікає в наступних трьох найхарактерніших

зонах (рис. 3.7). Зона I – прогрітий шар в к-фазі суміші, де можна знехтувати хімічними перетвореннями. Зона II – реакційна зона к-фази суміші, в якій тверда суміш перетворюється в газ, що містить окремі частинки металу. В межах цієї зони відбувається розкладання окиснювача у вигляді розплавленого шару зі значним поглинанням тепла і енергійне окиснення частинок металевих пального, по реакціям, для яких $E \gg RT$ (E – енергія активації, R – газова стала). Спалахування частинок металу відбувається на поверхні горіння. Поверхня горіння визначається як площа, на якій тверда суміш втрачає властивості суцільного конденсованого середовища, і характеризується середньою температурою T_n . Частинки металу з поверхні горіння несуться газовим потоком у г-фазу. Зона III – зона тепловиділення г-фази. В цій зоні дисперговані частинки металевих пального згорають в дифузійному режимі в потоці продуктів розкладання окиснювача, утворюючи продукти згорання з температурою T_c . Тепло, що виділяється, шляхом теплопровідності і радіації передається у к-фазу.

При вказаних вище основних припущеннях про механізм горіння розглядуваних сумішей, а також в припущенні відсутності тепловтрат в навколишнє середовище і зовнішніх сил розповсюдження фронту реакції горіння у к-фазі вихідної суміші можна описати наступною відомою в теорії горіння [36, 108] системою рівнянь

$$\frac{d}{dx}(\lambda_c \frac{dT}{dx}) - \rho_c c_c \frac{dT}{dx} - H_{ок} \rho_c u \zeta_{ок} \frac{d\psi_1}{dx} + H_m \rho_c \zeta_m u \frac{d\psi_2}{dx} = 0; \quad (3.41)$$

$$u \frac{d\psi_1}{dx} = K_1 e^{-E_1/(RT)}; \quad (3.42)$$

$$u \frac{d\psi_2}{dx} = K_2 \cdot C_{O_2}^m \cdot \rho_c^n e^{-E_2/(RT)}; \quad (3.43)$$

з граничними умовами:

$$T = T_0, \psi_1 = \psi_2 = 0 \text{ при } x \rightarrow -\infty; \quad (3.44)$$

$$T = T_n, \psi_1 = \psi_{1n}, \psi_2 = \psi_{2n}; \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right) = q_k \text{ при } x = 0. \quad (3.45)$$

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

Проведені експериментальні дослідження та теоретичні оцінки [64, 115, 117] показують, що для піротехнічних нітратно-металевих сумішей тепловиділенням за рахунок окиснення частинок металевого пального розплавом окиснювача, що газифікується, у порівнянні з загальним тепловим балансом к-фази вихідної суміші можна, у першому наближенні, знехтувати (відносна похибка не перевищує 3...5 %), хоча вказаного тепла повністю вистачає для спалахування частинок металу на поверхні горіння. Тому враховуючи зроблене припущення, а також використовуючи відомі методи в теорії горіння піротехнічних сумішей [21, 35] з системи рівнянь (3.41) – (3.45) отримуємо для визначення швидкості (u , м/с) та температури поверхні (T_n , К) горіння розглядуваних сумішей наступну, вже спрощену систему з двох рівнянь:

$$\rho_c^2 c_c^2 u^2 (T_n - T_0)^2 = q_k^2 - \frac{2c_c \rho_c K_1 H_{ок} \alpha l_c R T_n^2}{(1 + l_c \alpha) E_1} e^{-E_1/(RT_n)}, \quad (3.46)$$

$$\rho_c u^2 \left[c_c (T_n - T_0) + \frac{l_c \alpha H_{ок}}{2(1 + l_c \alpha)} \right] = \lambda_c K_1 R T_n^2 e^{-E_1/(RT_n)} [1 - e^{-E_1(T_n - T_0)/(RT_n^2)}], \quad (3.47)$$

де l_c – стехіометричний коефіцієнт.

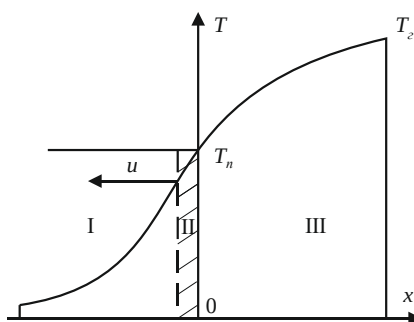


Рисунок 3.7. Схема розподілу температури поблизу поверхні горіння суміші АМС + NaNO_3 .

У отриманій системі рівнянь (3.46) – (3.47) залишається невизначеним тепловий потік q_k . Тому для аналітичного визначення q_k скористаємося відомим “методом теплового потоку” [36, 128], а саме: істинне значення теплового потоку з зони тепловиділення γ -фази замінимо його середнім значенням для цієї зони:

$$q_k = \lambda_\gamma \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = \bar{\lambda}_\gamma \frac{T_\gamma - T_n}{\Delta x}, \quad (3.48)$$

де $\bar{\lambda}_\gamma$ – коефіцієнт теплопровідності газу при температурі $\bar{T} = (T_\gamma + T_n)/2$; Δx – відстань від поверхні горіння до площини, на якій досягається температура T_γ (температура T_γ і відповідний їй склад продуктів згорання знаходяться в результаті термодинамічних розрахунків (див. розділ 3.3)). При цьому величина Δx знаходиться з рівняння руху сферичної частинки металу радіусом r :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{3}{8} \cdot \frac{\bar{\rho}_\gamma}{\rho_m} \cdot \frac{\bar{c}_x}{r} (V \cdot \dot{x})^2, \quad (3.49)$$

де $\bar{\rho}_\gamma$ – 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.

З використанням відомих у газодинаміці [1, 171] виразів для коефіцієнта $\bar{c}_x$, а також методів рішення звичайних диференціальних рівнянь, в першому наближенні (відносна похибка не перевищує 7...8 %) для величини Δx отримуємо наступний вираз:

$$\Delta x \cong u \cdot \tau_\gamma, \quad (3.50)$$

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 г-фази).

Величину d_k визначимо через відносний масовий вміст неокисленого металу в продуктах згорання суміші (див. розділ 3.3):

$$g_{me}^k = \frac{P_{me}^k}{P_{me}^0 + P_{ок}} = \frac{P_{me}^k}{(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot P_{me}^0}, \quad (3.51)$$

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 (3.51) можна переписати у вигляді

$$g_{me}^k = \frac{1}{1 + l_c \cdot \alpha} \cdot \left(\frac{d_k}{d_m} \right)^3, \quad (3.52)$$

Звідси

$$d_k = d_m \left[(1 + l_c \cdot \alpha) \cdot g_{me}^k \right]^{1/3}. \quad (3.53)$$

Аналіз існуючих методів розрахунку часу згорання τ_z частинок металів у потоці активних газоподібних продуктів (повітря, потік $O_2 + N_2$ та ін.) [36] показує, що процеси горіння частинки металу відрізняються від чисто дифузійного процесу горіння, наприклад, частинок вуглеводнів [27] трьома наступними особливостями: в результаті згорання утворюється також у значному ступеню конденсований оксид; цей оксид з великою ймовірністю може накопичуватися поблизу частинки, оскільки його дифузія нікчемна та газові потоки окиснювача та парів металу направлені назустріч; майже уся теплота утворення конденсованого оксиду – це теплота його конденсації. Очевидно, що ці особливості вельми суттєві для режиму дифузійного горіння металевго частинки і тому в різному ступені враховуються у всіх

методах розрахунку. Однак навіть з рядом суттєвих спрощень “наведеної плівки” (дифузійний квазістаціонарний процес, наявність фазової рівноваги) потрібно проводити громіздкі обчислення на комп’ютері. Вельми складними є обчислення з врахуванням випаровування продуктів реакції та радіаційного переносу тепла. Тому мають сенс пошуки спрощень, які не дуже викривляють числові результати розрахунку та правильно відображають основні закономірності. Така спроба була зроблена в роботах [36, 97, 103, 104]. Суттєвою відмінністю запропонованої схеми горіння частинки металу, яка апробована в цих роботах на ряді використовуваних у піротехніці металевих пальних (Mg, Al, Ti та ін.), від існуючих схем розрахунку є те, що фронт горіння розглядається як стік маси та джерело тепла. В результаті вдалося отримати наступний досить простий вираз для швидкості горіння частинки металу в потоці газоподібних продуктів термічного розкладання окиснювача [36, 108]:

$$\left| \frac{dr}{dt} \right| = \frac{1}{2\rho_m r} \cdot \frac{\lambda_{zn}}{c_{P_n}} \cdot Nu_n \cdot \ln \eta_n, \quad (3.54)$$

$$\text{де } \eta_n = \frac{1 + m_{ок} \cdot (H_m / L) + (c_{pn} / L) \cdot (T_n - T_k)}{\left(1 + \frac{m_{ок_n}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{ок_n})^{1/\gamma^*}}; \quad (3.55)$$

c_{P_n} , λ_{zn} – теплоємність та коефіцієнт теплопровідності газового потоку при $T = T_n$; $m_{ок}$ – відносна концентрація кисню в газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача (згідно експериментальним даним по відтоку газоподібних продуктів [36, 108] значення $m_{ок}$ вважається рівною її значенню при повному розкладанні окиснювача); γ^* – відношення масового потоку кисню до масового потоку пари металу; L , T_k – прихована теплота випаровування та температура кипіння металу;

$Nu_n = 2 \left[1 - 0,08(2r \cdot V_n / \nu_{zn})^{2/3} \right]$ – критерій Нуссельта []; ν_{zn} – коефіцієнт

кінематичної в'язкості газового потоку при $T = T_n$; V_n – середня швидкість відтоку газоподібних продуктів поблизу поверхні горіння.

З врахуванням відомих виразів для параметрів λ_{zn} , c_{P_n} , v_{zn} та V_n [36, 108], що входять у вирази (3.54) та (3.55), та враховуючи початкові та кінцеві умови

$$r|_{t=0} = r_0, \quad r|_{t=\tau_z} = 0, \quad (3.56)$$

де $r_0 = \frac{d_M}{2}$ – початковий радіус частинки металу (враховується повне згоряння частинки в межах зони тепловиділення у полум'ї, оскільки згідно термодинамічних розрахунків $g_K^{Me} \cong 0$ (складає соті частки для $0,2 < \alpha < 4,0$ (див. табл. 3.4)) та у відповідності з (3.53) виконується конечна умова (3.56)), за допомогою відомих методів [25] знаходимо наступне рішення звичайного диференційного рівняння (3.54):

$$\tau_z = \frac{3}{4ab^2} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{2/3} + b \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{4/3} - \frac{2}{b} \cdot \ln \left(1 - b \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{2/3} \right) \right], \quad (3.57)$$

$$\text{де } a = \frac{\lambda_z^0}{\rho_M \cdot c_P^0} \cdot \left(\frac{T_0^*}{T_n} \right)^{1/2} \cdot \ln \left[\frac{1 + m_{OK} \cdot \left(\frac{H_M}{L} \right) + \frac{c_P^0 \cdot T_n}{L \cdot T_0^*} \cdot (T_n - T_K)}{\left(1 + \frac{m_{OK}}{\gamma^*} \right) \cdot (1 - m_{OK})^{1/\gamma^*}} \right], \quad (3.58)$$

$$b = 0,08 \cdot \frac{T_0^*}{T_n} \cdot \left(\frac{2r \cdot \rho_c \cdot u \cdot l_c \cdot \alpha \cdot T_n}{v_z^0 \cdot \rho_z^0 (1 + l_c \cdot \alpha) \cdot T_0^*} \right)^{2/3}, \quad (3.59)$$

де λ_z^0 , c_P^0 , v_z^0 – значення параметрів, які беруться при нормальних умовах ($T_0^* = 290$ К, $P_a = 10^5$ Па).

Підставляючи вираз (3.57) у (3.48), остаточно, для q_K отримуємо наступний вираз:

$$q_K = \bar{\lambda}_z (T_z - T_n) \cdot \left[\frac{3u}{4ab^2} \left(2 \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{2/3} + b \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{4/3} - \frac{2}{b} \cdot \ln \left(1 - b \cdot \left(\frac{d_M}{2} \right)^{2/3} \right) \right) \right]^{-1}, \quad (3.60)$$

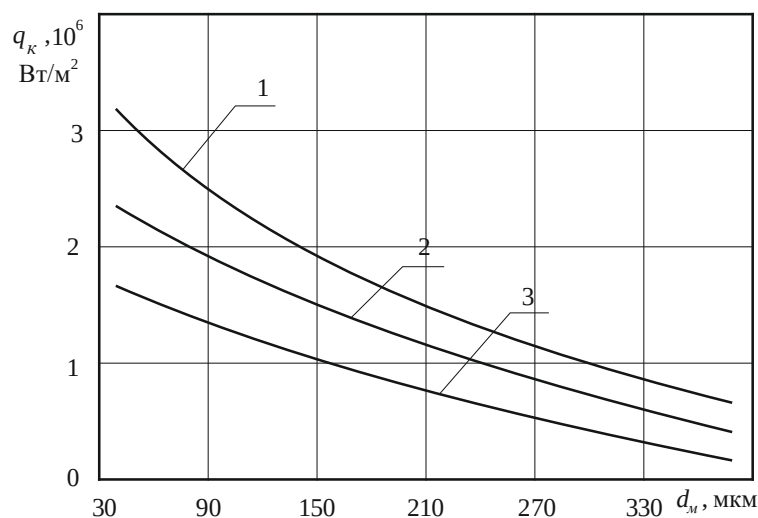


Рисунок 3.8. Залежність величини теплового потоку q_k від середнього розміру частинок порошку металевого пального ($\alpha = 1,0$; $d_N = 140$ мкм; $T_0 = 290$ К; $P = 10^5$ Па): 1 – суміш АМС + NaNO_3 ; 2 – суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Проведені розрахунки за формулами (3.58) – (3.60) з залученням усіх необхідних даних по сумішам та їх компонентам показують, що тепловий потік q_k найбільш сильно залежить від дисперсності порошку металевого пального (рис. 3.8): при збільшенні d_m від 38,5 мкм до 385 мкм значення q_k зменшується від $3,21 \cdot 10^6$ Вт/м² до $0,76 \cdot 10^6$ Вт/м² (суміш АМС + NaNO_3), від $2,35 \cdot 10^6$ Вт/м² до $0,49 \cdot 10^6$ Вт/м² (суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), від $1,74 \cdot 10^6$ Вт/м² до $0,37 \cdot 10^6$ Вт/м² (суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$).

3.5. Визначення критичних діапазонів зміни швидкості горіння спалахувачів для різних технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій

Отримані вище вирази (3.46), (3.47), (3.50), (3.54), (3.55), (3.57) – (3.60) дозволяють розраховувати швидкість горіння розглядуваних сумішей, швидкість горіння диспергованих частинок металевго пального у продуктах розкладання цих сумішей та часи їх згоряння в зоні тепловиділення г-фази, протяжність цієї зони, а також тепловий потік з зони тепловиділення г-фази. З використанням необхідних значень фізико-хімічних параметрів сумішей та їх компонентів [36, 108, 166-168] на комп'ютері з використанням стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам було проведено розрахунки залежностей швидкості горіння сумішей від технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевго пального), а також основних параметрів зовнішніх термодій (температури нагріву, зовнішнього тиску) (рис. 3.9 – 3.11). З результатів зіставлення розрахункових залежностей з отриманими у даній роботі (див. розділ 4) експериментальними даними випливає, що між ними спостерігається повний якісний збіг, що відповідає запропонованому вище механізму горіння сумішей. Що стосується кількісних відмінностей між розрахунком та експериментом, то вони не перевищують 6...8 %.

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

$$u^{**} \leq u \leq u^*, \quad (3.61)$$

де u^* та u^{**} – критичні параметри, які залежать від природи нітратовмісного окиснювача та параметрів зовнішнього середовища (T_0 , P) (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Розрахункові значення критичних параметрів u^* та u^{**} для різних діапазонів зміни температур нагріву T_0 та зовнішніх тисків P

Параметри Суміш	$u^*, 10^{-3} \text{ м/с}$		$u^{**}, 10^{-3} \text{ м/с}$	
	$T_0 = 300 \dots 800 \text{ К}, P = 10^5 \text{ Па}$	$T_0 = 300 \text{ К}, P = 10^5 \dots 10^7 \text{ Па}$	$T_0 = 300 \dots 800 \text{ К}, P = 10^5 \text{ Па}$	$T_0 = 300 \text{ К}, P = 10^5 \dots 10^7 \text{ Па}$
АМС + NaNO_3	51	14	55	10
АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	39	11	37	8
АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3	5	35	6

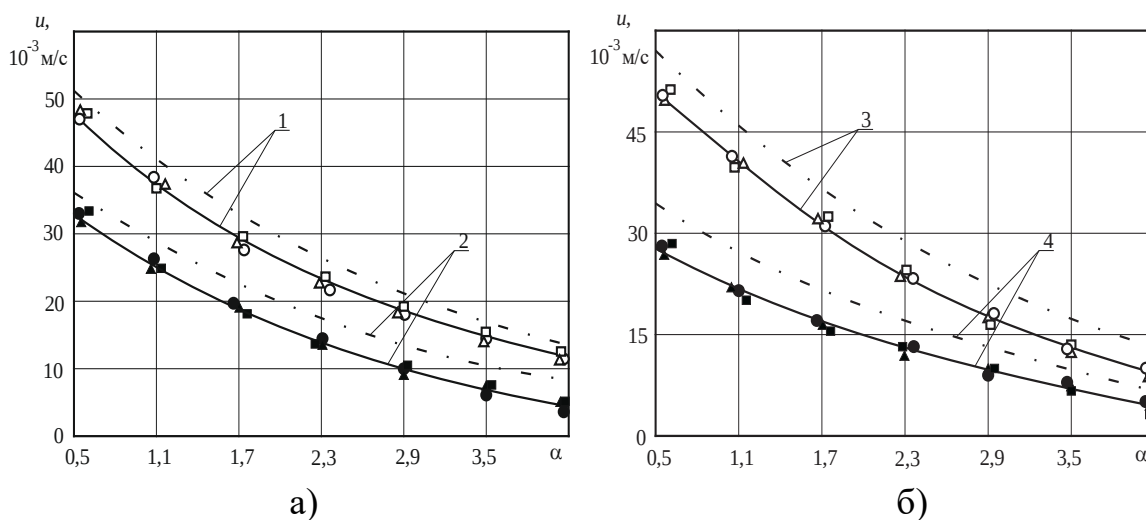


Рис. 3.9. Вплив температури нагріву та зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння суміші АМС + NaNO_3 від коефіцієнта надлишку окиснювача: а) – вплив T_0 (1 – $T_0 = 800 \text{ К}$; 2 – $T_0 = 500 \text{ К}$; $d_m = 35,8 \text{ мкм}$; $d_N = 140 \text{ мкм}$; $P = 10^5 \text{ Па}$); б) – вплив P (3 – $P = 10^7 \text{ Па}$; 4 – $P = 10^5 \text{ Па}$; $d_m = 35,8 \text{ мкм}$; $d_N = 140 \text{ мкм}$; $T_0 = 300 \text{ К}$): - - - - розрахункова крива; ———— експериментальна крива по отриманим даним (див. розділ 4).

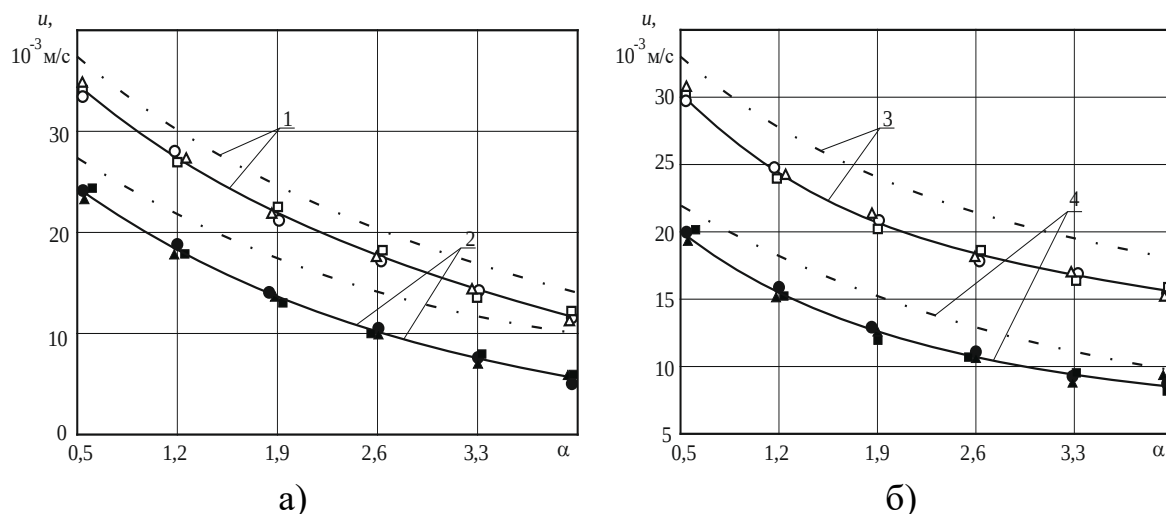


Рис. 3.10. Вплив температури нагріву та зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння суміші АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ від коефіцієнта надлишку окиснювача: а) – вплив T_0 (1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 400$ К; $d_N = 140$ мкм; $d_m = 35,8$ мкм; $P = 10^5$ Па); б) – вплив P (3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; $d_N = 140$ мкм; $T_0 = 300$ К; $d_m = 35,8$ мкм): – · – · — розрахункова крива; ————— — експериментальна крива по отриманим даним (див. розділ 4).

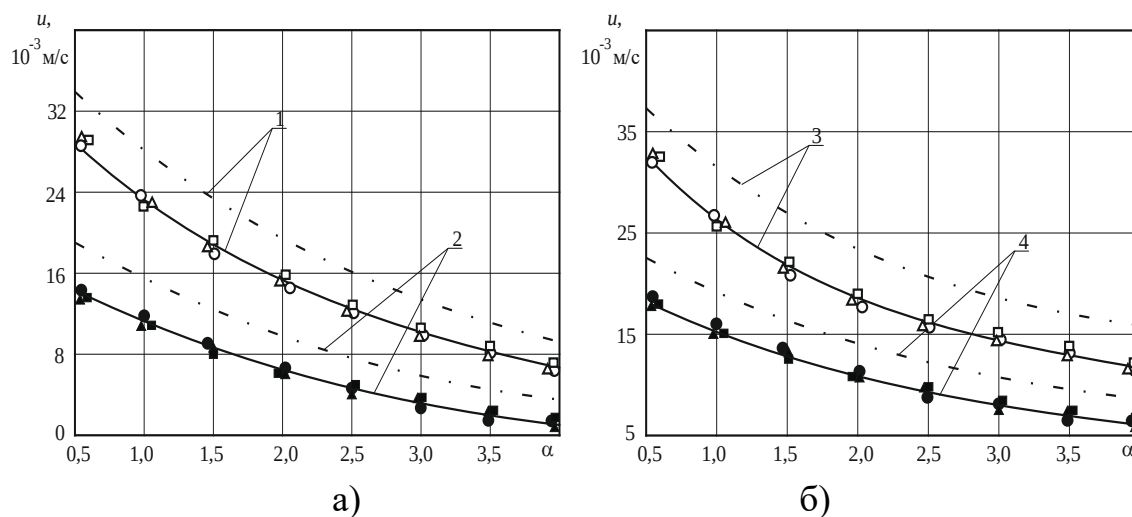


Рисунок 3.11. Вплив температури нагріву та зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння суміші АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ від коефіцієнта надлишку окиснювача: а) – вплив T_0 (1 – $T_0 = 800$ К; 2 – $T_0 = 300$ К; $d_N = 140$ мкм; $d_m = 35,8$ мкм; $P = 10^5$ Па); б) – вплив P (3 – $P = 10^7$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; $d_m = 35,8$ мкм; $d_N = 140$ мкм; $T_0 = 400$ К):

— · — · — — розрахункова крива; ————— — експериментальна крива по отриманим даним (див. розділ 4).

Таким чином, розроблена математична модель горіння ущільнених сумішей АМС + нітратовмісний окиснювач дозволяє на стадії проектування та подальших стендових випробувань піротехнічних виробів з ПС прогнозувати з точністю 6...8 % вплив підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків (для широкого діапазону зміни співвідношень компонентів та їх дисперсності) на швидкість горіння сумішей (або часу дії зарядів ПС), а також критичні режими стійкого розповсюдження горіння в умовах термічного впливу, що дозволяє визначати пожежонебезпечні ситуації, які виникають при різних зовнішніх термодіях на поверхню виробів.

Висновки до розділу 3

1. Уточнено математичні моделі зовнішніх термічних дій на заряди ПС шляхом врахування: їх різної геометричної форми (плоский та циліндричний шари); температурних залежностей об'ємної теплоємності та коефіцієнта теплопровідності, що дозволило з точністю 5...7 % (замість 10...12 % – у існуючих моделей) проводити розрахунки впливу параметрів термічних дій (теплових потоків, часів їх впливу) та температурні поля та визначати їх критичні значення, перевищення яких призводить до передчасного спрацьовування ПС та пожежонебезпечного руйнування виробів.
2. В результаті проведених термодинамічних розрахунків температури та складу продуктів згоряння сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів для широкого діапазону зміни співвідношення компонентів (коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,1...5,0$) та зовнішнього тиску

($P = 10^5 \dots 10^7$ Па) вперше було встановлено: температура продуктів згоряння має максимальні значення $T_{max} = 2291 \dots 4532$ К при $\alpha = 0,98 \dots 1,02$ та при зростанні P до 10^7 Па збільшується у $1,4 \dots 1,5$ разу; якісний та кількісний склад продуктів згоряння найбільш суттєво залежить від α , при цьому можна виділити характерні діапазони по α , що відповідають певним газоподібним та конденсованим продуктам; збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння у $1,5 \dots 1,6$ разу, який може досягати $0,75 \dots 0,83$, що дозволяє шляхом контролю технологічних параметрів ПС впливати на значення T_c та g_k , забезпечуючи зниження пожежної небезпеки виробів при вимушених спрацьовуваннях в умовах зовнішніх термічних дій.

3. На основі проведених експериментальних досліджень фізико-хімічних процесів, що протікають у конденсованій фазі зарядів ПС, на поверхні горіння та у зоні полум'я встановлено механізм та розроблено модель горіння ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів, яка, на відміну від існуючих моделей, враховує нові кінетичні рівняння термічного розкладання окиснювача у суміші з порошком АМС та високотемпературного окиснення, спалахування та горіння його частинок у продуктах розкладання, а також залежності температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату, що дозволяє більш точно (відносну похибку знижено з $10 \dots 15$ % до $6 \dots 8$ % у існуючих моделей) розраховувати залежності швидкості горіння сумішей від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для різних значень технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів) та визначати її критичні значення в цих умовах, перевищення яких призводить до прискорення процесу горіння сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСІВ ЗАГОРЯННЯ ТА РОЗВИТКУ ГОРІННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ СПАЛАХУВАЧІВ

В даному розділі на базі проведених експериментальних досліджень наводяться нові кінетичні закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) з порошком АМС [64]. Представлено нові експериментальні дані з визначення закономірностей впливу на температуру займання та час горіння частинок порошку АМС в продуктах термічного розкладання окиснювача наступних параметрів: дисперсності металевого пального, відносної концентрації кисню у продуктах розкладання, зовнішнього тиску [115, 117]. Вперше експериментально встановлено закономірності впливу підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків на швидкість розвитку горіння сумішей для різних діапазонів зміни їх технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності металевого пального та окиснювача) [116, 119].

Для формування зручної для практичного використання бази даних з пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів з розглядуваними ПС усі отримані експериментальні дані представлені у вигляді експериментально-статистичних моделей, які дозволяють отримувати вказані дані у режимі діалогу та реального часу за допомогою комп'ютерного забезпечення та сучасних стандартних пакетів прикладних програм.

4.1. Кінетичні закономірності термічного розкладання нітратовмісного окиснювача у сумішах з порошками алюмінієво-магнієвих сплавів

В результаті проведених досліджень [64] було встановлено, що займання суміші відбувається у той момент, коли NaNO_3 розкладеться до нітриту по реакціям:



При цьому показано, що для стехіометричної суміші ($\alpha = 1,0$) температура займання $T_z = 897 \text{ K}$.

Досліджувалась ізотермічна кінетика та саморозігрів суміші (у співвідношеннях нижче стехіометричного) у атмосфері повітря та аргону (нейтральне середовище, нітрат натрію та метал мали чистоту 98 % та розмір частинок до 150 мкм). При нагріві суміші, крім втрати маси, реєструвалась різниця температур ΔT у контурах термопари, розміщеної в порошкоподібній суміші (190 мг), і термопари в ванні розплавленого металу, в яку занурена реакційна посудина. Величину саморозігріву визначали за різницею між кривими ΔT від часу для суміші АМС + NaNO_3 і чистого NaNO_3 . Експерименти проводились в ізотермічних умовах, при $\alpha = 0,2; 0,6; 0,8; 1,0$.

Було встановлено, що криві являють собою плавні криві (рис. 4.1) без характерного зламу, який спостерігається у випадку чистого нітрату натрію при $\varphi = 0,35$ (φ – ступінь розкладання), і відповідає переходу від першої (розкладання нітрату) до другої стадії (розкладання нітриту).

Математична обробка кривих розкладання дозволила отримати емпіричну формулу для кінетичного рівняння у вигляді (відносна похибка 5...8 %):

$$\varphi = 1 - [1 - k \cdot e^{-E/RT} \cdot t]^{2,5}, \quad (4.3)$$

де k – передекспоненціальний множник (с^{-1}); E – енергія активації реакції розкладання (Дж/моль); R – газова стала ($\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$).

При цьому вказане рівняння найбільш точно узгоджується з експериментом при $0,75 < \varphi < 0,95$ (похибка 4...5 %); при $\varphi < 0,45$ точність рівняння дещо гірша (похибка 7...8 %), що обумовлено впливом саморозігріву.

Встановлено, що швидкість реакції практично не залежить від вмісту Mg в АМС і від характеру середовища – повітря або аргону. Енергія активації рівняння складає 185,3 кДж/моль, що в межах експериментальної похибки близько до значення енергії активації другої стадії розкладання чистого нітрату натрію – 180,5 кДж/моль.

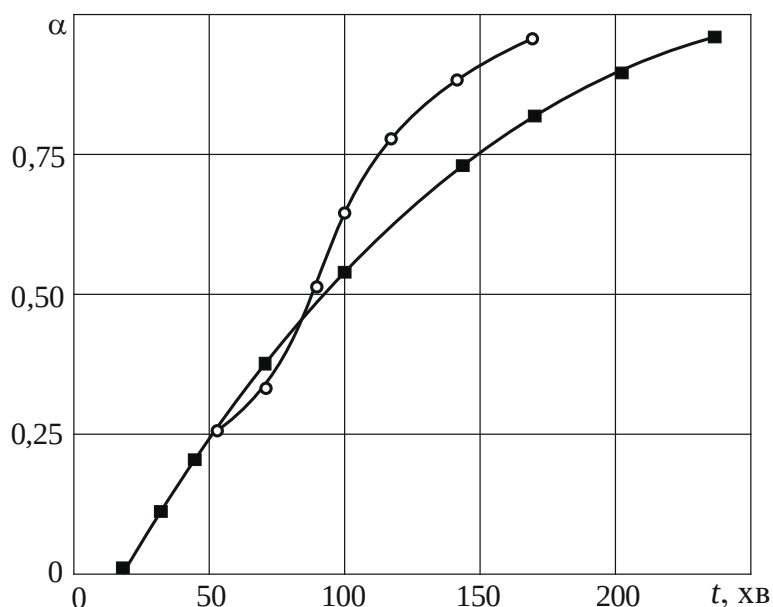


Рисунок 4.1. Термічний розклад суміші (тиск повітря 10^5 Па, температура 1071 К: ■ – чистий NaNO_3 ; ○ – $\text{Mg} + \text{NaNO}_3$ при $\alpha = 0,6$).

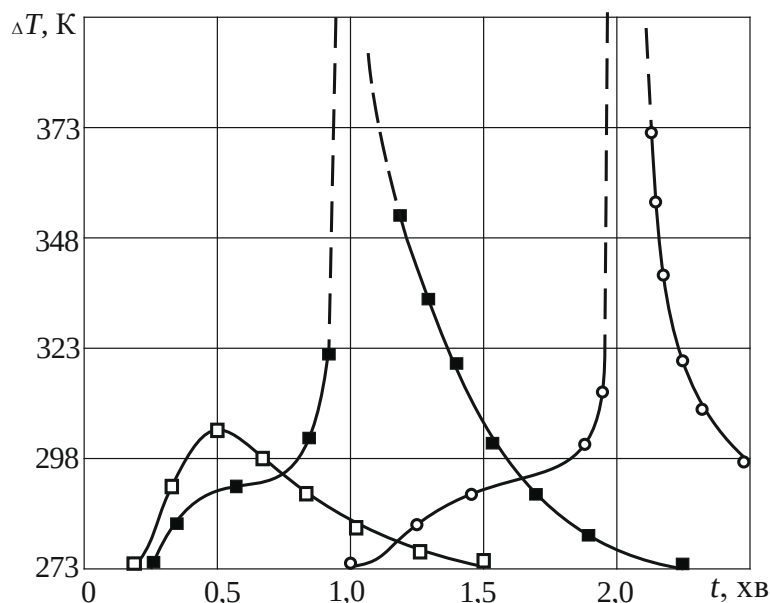


Рисунок 4.2. Відносний саморозігрів (по відношенню до чистого NaNO_3) суміші АМС + NaNO_3 при температурі середовища $T_0 = 873$ К (час $t = 0$ відповідає моменту введення реакційної посудини у ванну з розплавленим металом, який має температуру T_0): ■ – повітряне середовище, $P = 10^5$ Па, $\alpha = 0,3$; ○ – аргон, $P = 10^5$ Па, $\alpha = 0,5$; □ – вакуум, $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, $\alpha = 1,0$.

При цьому показано, що Al практично не впливає на розкладання NaNO_3 .

Типові криві, які показують зміну саморозігріву суміші з часом при температурі ванни $T_0 = 873$ К, показані на рис. 4.2.

Показано, що саморозігрів сумішей на повітрі і в аргоні при однакових α і T був тотожним. При $T_0 = 683$ К саморозігріву не спостерігалось для $0,1 < \alpha < 1$ при тиску від $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па до $1,013 \cdot 10^5$ Па.

В умовах атмосферного тиску при $\alpha = 1$ саморозігрів настає при температурі оточуючого середовища, вищій 808 К. Наприклад, при $T_0 = 873$ К займання проходить через 25 с від моменту поміщення суміші у нагріте середовище (час, необхідний для досягнення сумішшю температури T_0 , складав 9,7 с).

Криві залежності температури займання і часу затримки займання (часу індукції) від співвідношення α при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па та $T_0 = 973$ К у середовищі показано на рис. 4.3.

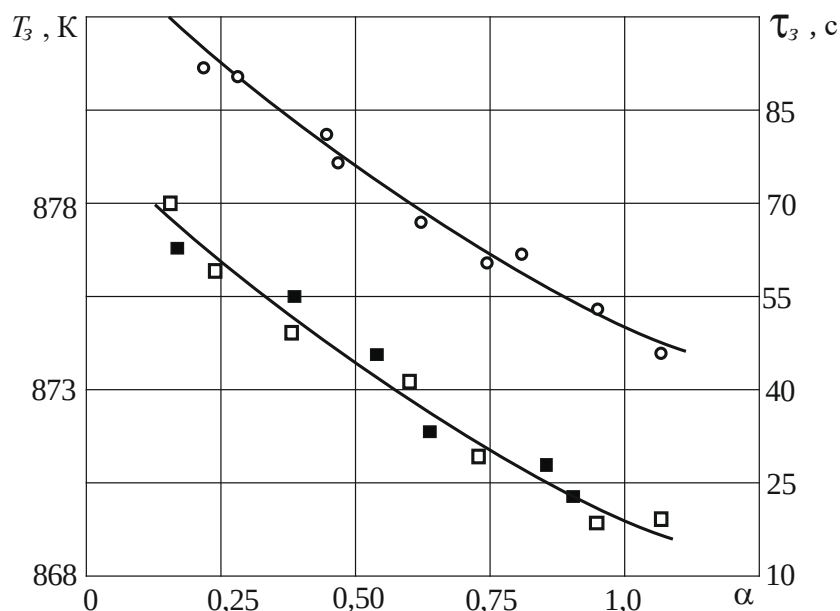


Рисунок 4.3. Залежності температури займання та часу затримки займання (при $T_0 = 893$ К) від складу суміші: $\circ$ – температура займання; $\blacksquare$ – час затримки займання на повітрі; $\square$ – час затримки займання в аргоні.

Встановлено, що до температури 808 К магній на процес розкладання NaNO_3 не впливає, не зважаючи на процес його повільного окиснення киснем повітря. При температурі вище 810 К магній починає брати участь у реакціях, що призводить до саморозігріву. Окиснення Mg при цьому практично проходить тільки за рахунок кисню, який виділяється при розкладанні нітрату (вплив середовища не позначається).

Оскільки енергія активації розкладання суміші відповідає енергії активації другої стадії розкладання чистого NaNO_3 , то швидкість реакції визначається швидкістю розкладання нітриту.

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

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

Тому на стандартному піротехнічному обладнанні (див. розділ 2) були проведені експериментальні дослідження з впливу вказаних вище параметрів газового потоку продуктів термічного розкладання нітратовмісного окиснювача на температуру займання та час згоряння частинок АМС [115, 117].

Температура займання частинок АМС у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача. Результати проведених експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу на температуру займання*) частинок АМС таких важливих параметрів, як їх розмір, відносний масовий вміст кисню у потоці газоподібних продуктів розкладання окиснювача та тиск навколишнього середовища, що характеризують їх здатність до прискорення процесу займання та розвитку горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків представлено на рис. 4.4 – 4.6. Аналіз отриманих результатів показує, що при збільшенні середнього розміру частинок порошку АМС d_m від 35,8 мкм до 385 мкм для діапазонів зміни відносної масової концентрації O_2 $C_{O_2} = 0,2 \dots 0,8$ та зовнішнього тиску $P = 10^5 \dots 10^7$ Па температура займання частинок T_z зменшується у 1,2...1,5 разу. При цьому збільшення C_{O_2} від 0,2 до 0,8 призводить до зменшення T_z у 1,3...1,4 разу, а підвищення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зменшення T_z у 1,35...1,45 разу. При цьому експериментально було встановлено наступні діапазони зміни температури займання T_z частинок АМС у активних газоподібних продуктах розкладання окиснювача, які характерні для подальшого розвитку стійкого, не вибухонебезпечного їх горіння (рис. 4.7): для суміші АМС + $NaNO_3$:

$$T_z = 810 \dots 1320 \text{ К } (C_{O_2} = 0,38; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм}; 10^5 \text{ Па} \leq d_m \leq 10^7 \text{ Па}); \quad (4.4)$$

для суміші АМС + KNO_3 :

$$T_z = 860 \dots 1370 \text{ К } (C_{O_2} = 0,32; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм}; 10^5 \text{ Па} \leq d_m \leq 10^7 \text{ Па}); \quad (4.5)$$

для суміші АМС + $Sr(NO_3)_2$:

$$T_z = 950 \dots 1460 \text{ К } (C_{O_2} = 0,15; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм}; 10^5 \text{ Па} \leq d_m \leq 10^7 \text{ Па}); \quad (4.6)$$

для суміші АМС + Ba(NO₃)₂:

$$T_3 = 1070 \dots 1490 \text{ К } (C_{O_2} = 0,12; 38,5 \text{ мкм} \leq d_m \leq 385 \text{ мкм}; \\ 10^5 \text{ Па} \leq d_m \leq 10^7 \text{ Па}); \quad (4.7)$$

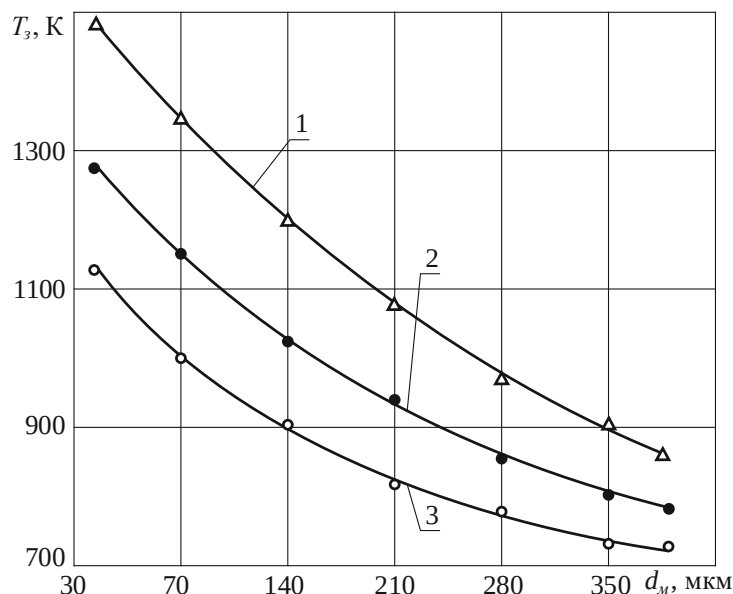


Рисунок 4.4. Залежність температури займання частинки АМС в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різної відносної масової концентрації кисню у ньому ($P = 10^5$ Па): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,6$; 3 – $C_{O_2} = 0,8$.

*) За температуру займання (T_3 , К) частинок АМС у газоподібному середовищі, що нагріваються, приймалася їх мінімальна температура, при якій починався процес їх горіння.

Встановлено також, що для розглядуваних діапазонів зміни технологічних чинників ($\alpha = 0,6 \dots 4,0$; $K_V = 0,9 \dots 0,95$; $d_m = 35,8 \dots 385$ мкм; $d_N < 280$ мкм) та параметрів навколишнього середовища ($C_{O_2} = 0,2 \dots 0,8$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па) при застосуванні ПС процеси займання АМС у

газоподібних продуктах термічного розкладання окиснювача аж до виникнення полум'їв протікає стабільно без вибухонебезпечного розвитку.

Час згоряння частинок АМС у газоподібних продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача. Результати проведених експериментальних досліджень з визначення закономірностей впливу на час згоряння (τ_z , с)^{*)} частинок АМС у потоці газоподібних продуктів $O_2 + N_2$ їх розміру (d_m , мкм), відносної масової концентрації кисню (C_{O_2}), швидкості газового потоку (V , м/с) та зовнішнього тиску (P , Па) представлено на рис. 4.8 – 4.11.

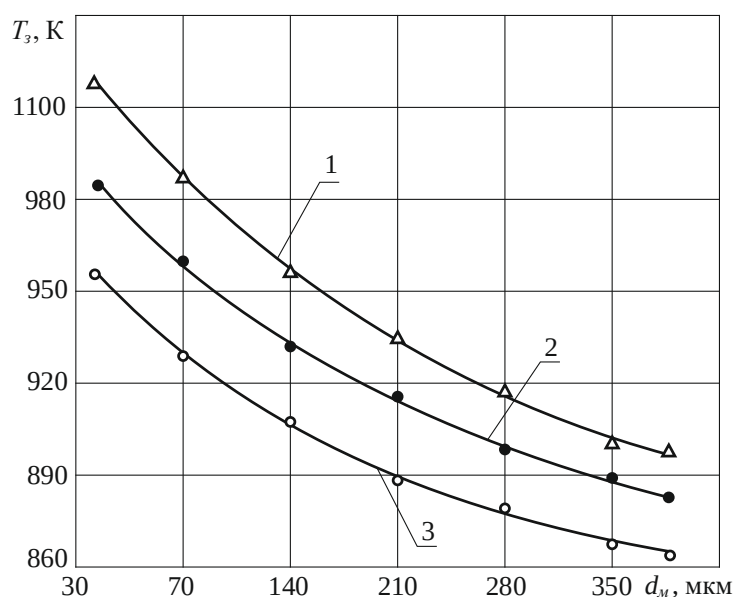


Рисунок 4.5. Залежність температури займання частинки АМС в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних значень зовнішнього тиску ($C_{O_2} = 0,2$): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^6$ Па; 3 – $P = 10^7$ Па.

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

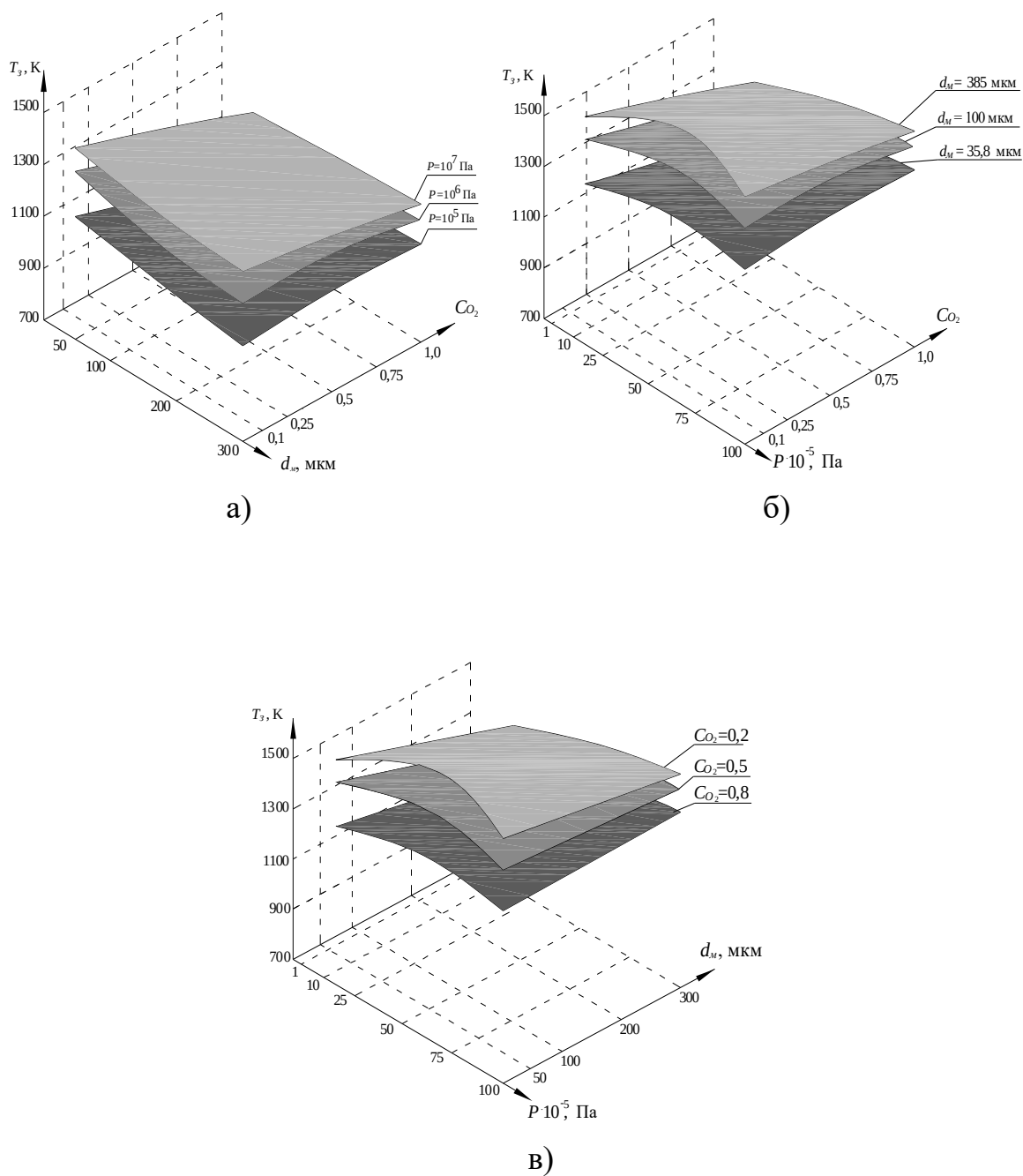


Рисунок 4.6. Тримірне зображення залежностей температури займання частинки АМС в газовому середовищі $O_2 + N_2$ від наступних параметрів: а) – від CO_2 та d_m ; б) – від CO_2 та P ; в) – від P та d_m .

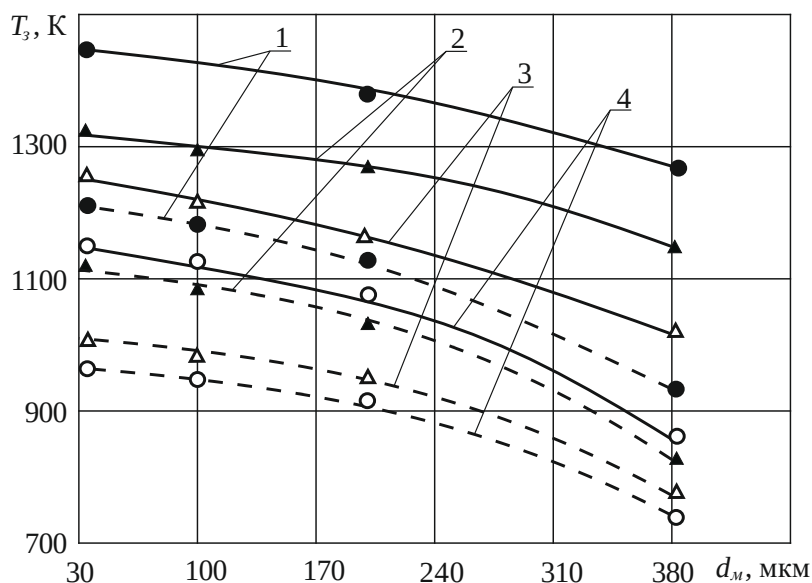


Рисунок 4.7. Залежності температури T_3 від середнього розміру частинок порошку АМС для різних значень відносної концентрації кисню C_{O_2} , зовнішнього тиску P та природи окиснювача (● – $Ba(NO_3)_2$; ▲ – $Sr(NO_3)_2$; Δ – $NaNO_3$; ○ – KNO_3): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,4$; 3 – $C_{O_2} = 0,6$; 4 – $C_{O_2} = 0,8$; ——— – $P = 10^5$ Па; - - - - - $P = 10^7$ Па.

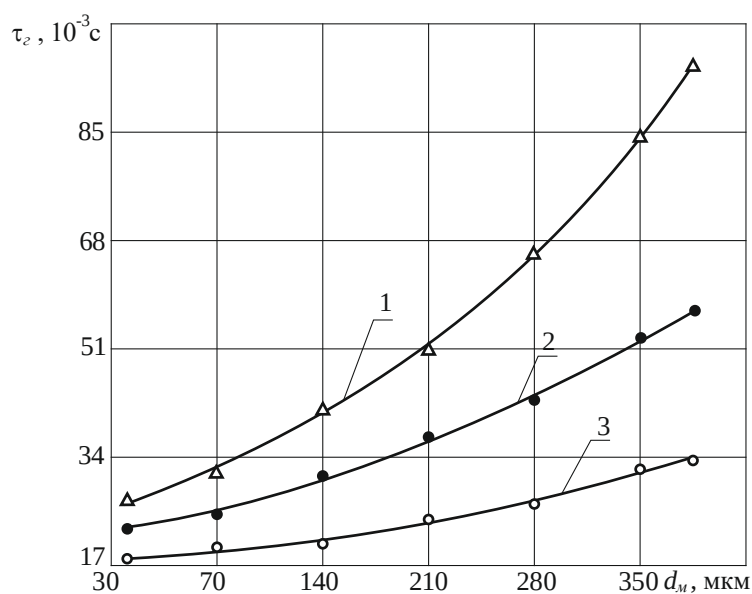


Рисунок 4.8. Залежність часу згоряння частинки порошку АМС у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних швидкостей обдуву ($C_{O_2} = 0,2$; $P = 10^5$ Па, $T_c = 973$ К): 1 – $V = 1$ м/с; 2 – $V = 5$ м/с; 3 – $V = 10$ м/с.

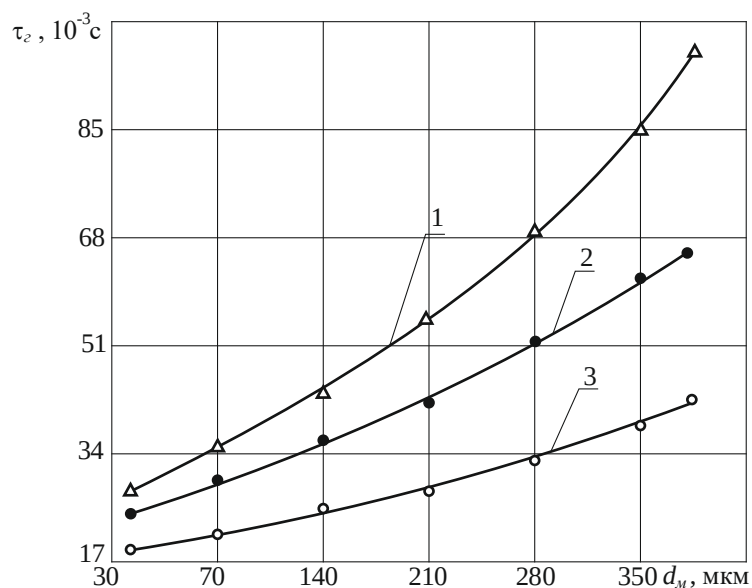


Рисунок 4.9. Залежність часу згоряння частинки порошку АМС у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різних зовнішніх тисків ($C_{O_2} = 0,2$; $V = 1$ м/с, $T_c = 973$ К): 1 – $P = 10^5$ Па; 2 – $P = 10^6$ Па; 3 – $P = 10^7$ Па.

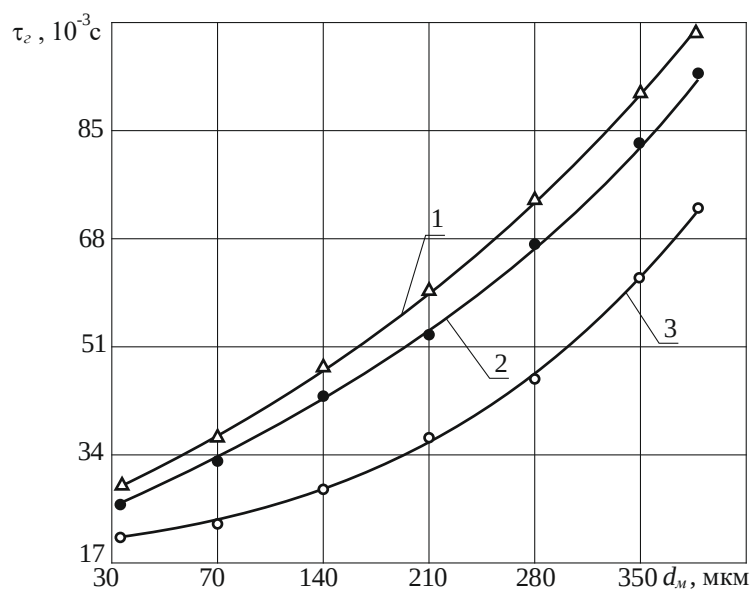


Рисунок 4.10. Залежність часу згоряння частинки порошку АМС у газовому середовищі $O_2 + N_2$ від її розміру для різної відносної масової концентрації кисню ($P = 10^5$ Па, $T_c = 973$ К, $V = 1$ м/с): 1 – $C_{O_2} = 0,2$; 2 – $C_{O_2} = 0,6$; 3 – $C_{O_2} = 0,8$.

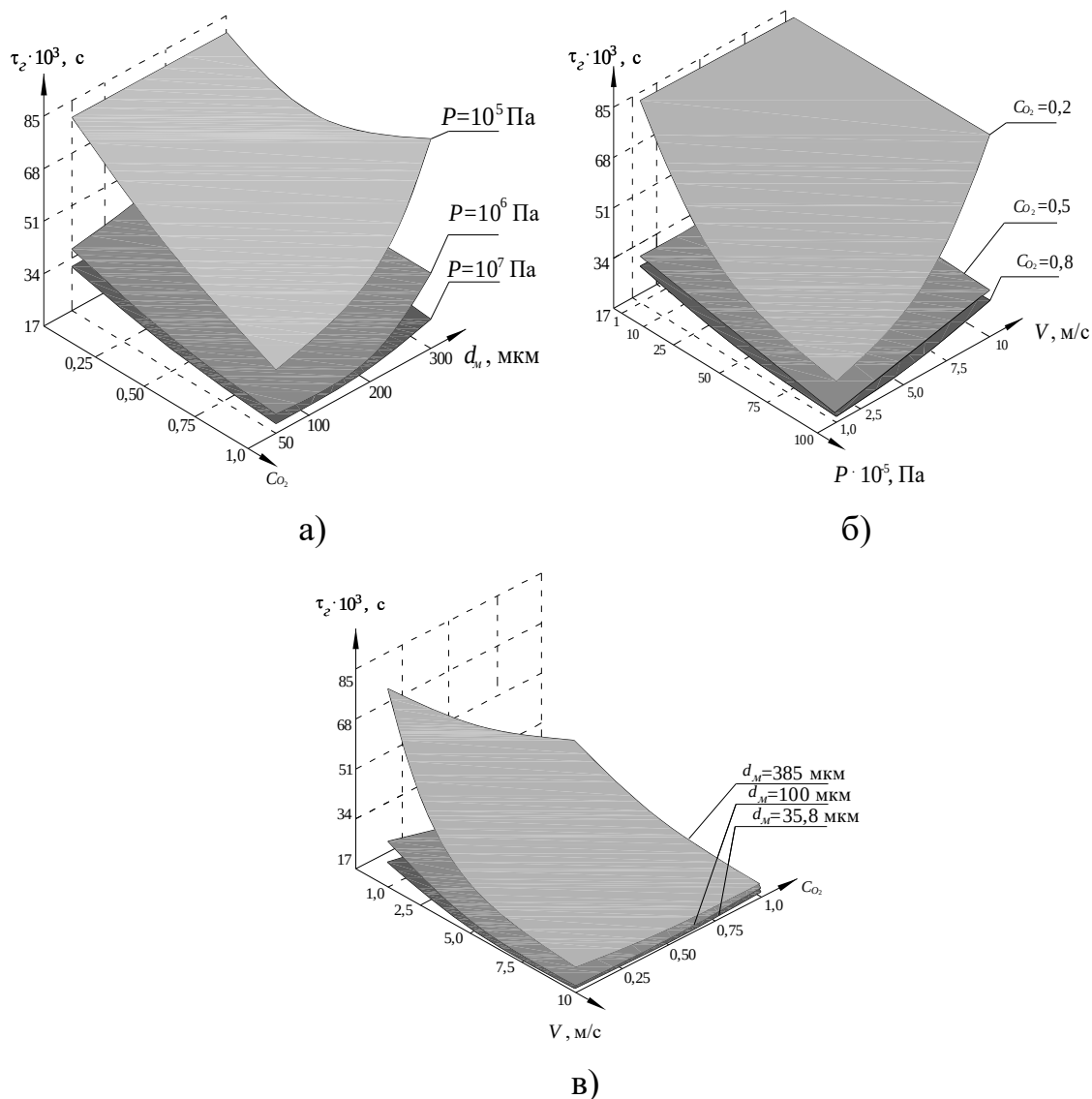


Рисунок 4.11. Тривимірне зображення залежностей часу згоряння частинки АМС у газовому потоці $O_2 + N_2$ від таких параметрів ($T_c = 1100 \text{ К}$): а) – від d_m та C_{O_2} ($V = 1 \text{ м/с}$); б) – від V_n та P ($d_m = 45 \text{ мкм}$); в) – від C_{O_2} та V ($P = 10^5 \text{ Па}$).

Аналіз отриманих даних, представлених на рис. 4.8 – 4.11, показує, що зміна вказаних параметрів суттєво впливає на характер поведінки часу горіння частинок металевого пального: збільшення d_m призводить до

помітного зростання τ_e (у 3...5 разів), а збільшення C_{O_2} , V та P – до зменшення τ_e у 1,5...3 рази (для C_{O_2}), у 1,7...3,5 разу (для V) та у 1,5...3,4 разу (для P).

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

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

З метою дослідження загального характеру поведінки залежностей $u(T_0, P)$ для ПС на основі ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів при розглядуваних значеннях технологічних параметрів та зовнішніх чинників (див. розділ 2) вказані залежності досліджувалися в діапазоні зміни α : $\alpha_{ВМГ} < \alpha < \alpha_{НМГ}$, де $\alpha_{ВМГ}$ – верхня концентраційна межа горіння, а $\alpha_{НМГ}$ – нижня концентраційна межа горіння (див. розділ 1).

В результаті проведених досліджень [116, 117], крім вказаних параметрів $\alpha_{ВМГ}$ та $\alpha_{НМГ}$, були визначені також максимальні значення швидкості горіння u_{max} при відповідних значеннях $\alpha_{u_{max}}$ (відносна похибка не перевищувала 5...8 %) (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Найбільш характерні значення параметрів $\alpha_{ВМГ}$, $\alpha_{u_{max}}$, $\alpha_{НМГ}$, u_{max} для розглядуваних ПС ($d_m = 35,8...385$ мкм, $d_N < 280$ мкм, $K_y = 0,95...0,97$, $T_0 = 300$ К, $P = 10^5$ Па)

Параметр Суміш	$\alpha_{ВМГ}$	$\alpha_{u_{max}}$	$\alpha_{НМГ}$	$u_{max}, 10^{-3}$ м/с
АМС + KNO ₃	0,36	0,73	4,3	69,1
АМС + NaNO ₃	0,20	1,54	5,9	16,7
АМС + Ba(NO ₃) ₂	0,57	1,43	5,2	12,9
АМС + Sr(NO ₃) ₂	0,29	0,85	6,1	11,2

Згідно даних табл. 4.1, для розглядуваних сумішей був вибраний наступний діапазон змін α : $0,6 < \alpha < 4,0$. Це обумовлено тим, що на практиці суміші зі значеннями α , які близькі до $\alpha_{ВМГ}$ або $\alpha_{НМГ}$ не застосовують внаслідок їх явної нестабільності в умовах зовнішніх термодій.

Усі встановлені нижче закономірності характеру поведінки залежностей $u(T_0, P)$ отримані вперше та можуть бути використані в якості складової частини загальної бази даних з формування пожежонебезпечних властивостей ПС в умовах зовнішніх термодій.

Залежність швидкості горіння сумішей від температури нагріву ($u(T_0)$).
При дослідженні залежностей $u(T_0)$ найбільш докладно були розглянуті ущільнені суміші АМС + NaNO₃, Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, KNO₃ які нині найбільш широко використовуються у ПС для піротехнічних виробів різного призначення.

Суміші АМС + NaNO₃. З даних, представлених на рис. 4.12 – 4.15 випливає, що збільшення T_0 від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 1,4...3,3 разу; при цьому із зростанням T_0 залежність $u(T_0)$ підсилюється у 1,2...1,5 разу. Крім цього, збільшення коефіцієнта

надлишку окиснювача призводить до зменшення швидкості горіння та помітного послаблення залежності $u(T_0)$: зростання α від 0,60 до 4,0 призводить до зменшення величини швидкості горіння у 3,2...3,6 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,9...2,1 разу. Зменшення дисперсності порошку металевого пального призводить до зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$: зменшення значень d_m від 35,8 мкм до 385 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 2,1...2,7 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,5...1,8 разу.

Зміна дисперсності порошку окиснювача суттєво впливає на швидкість горіння та характер залежності $u(T_0)$ тільки для певних значень α : збільшення величини d_N від 50 мкм до 140 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 2,5...3,2 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,6...2,2 разу тільки для діапазонів зміни $\alpha = 0,60...0,65$, а при $\alpha > 0,65$ – величина швидкості горіння та характер залежності $u(T_0)$ практично не змінюється. Збільшення зовнішнього тиску призводить до значного зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для усіх досліджуваних діапазонів зміни α , d_m та d_N : зміна зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 2,3...2,9 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,7...2,3 разу.

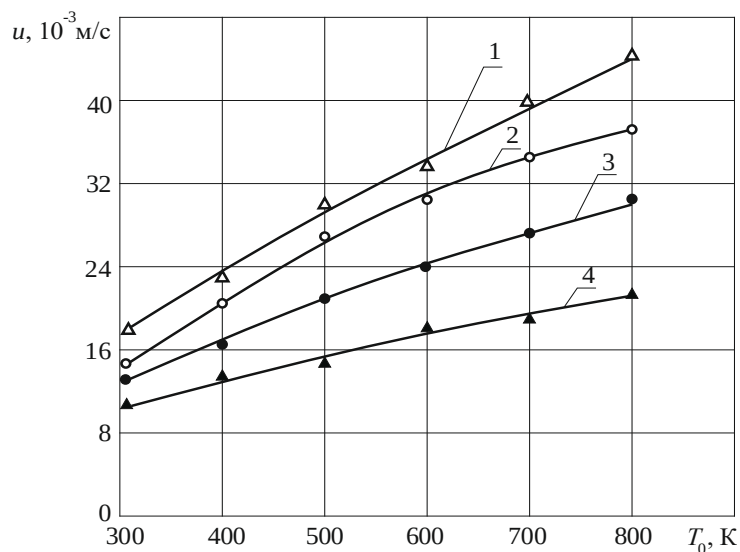


Рисунок 4.12. Вплив коефіцієнта надлишку окиснювача α на залежність швидкості горіння сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву ($d_M = 35,8$ мкм, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $\alpha = 0,60$; 2 – $\alpha = 1,0$; 3 – $\alpha = 2,0$; 4 – $\alpha = 4,0$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані).

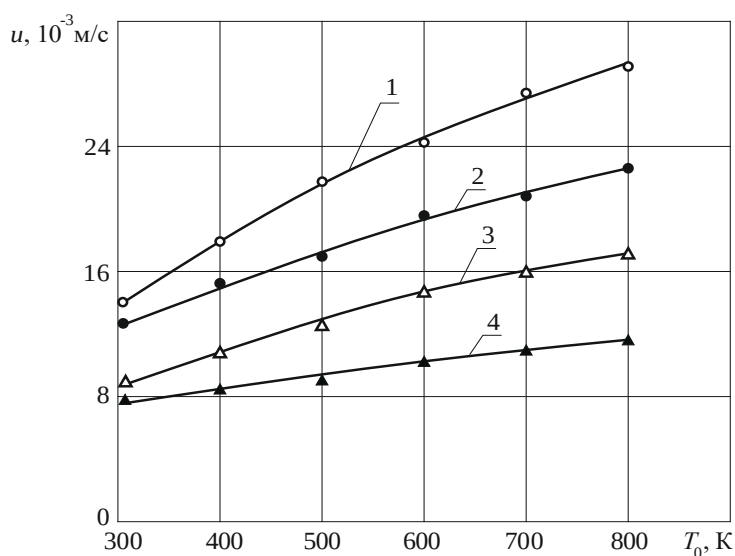


Рисунок 4.13. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_M = 35,8$ мкм; 2 – $d_M = 100$ мкм; 3 – $d_M = 190$ мкм; 4 – $d_M = 385$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

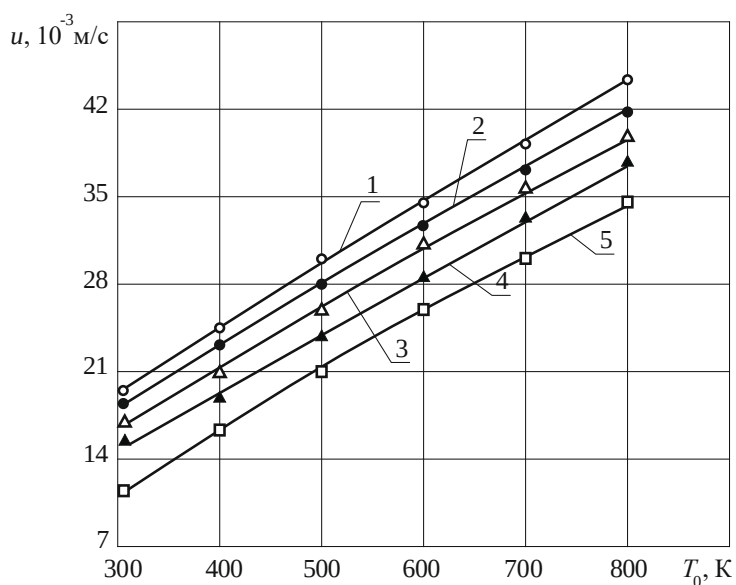


Рисунок 4.14. Вплив дисперсності порошку окиснювача на залежність швидкості горіння сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,60 \dots 0,40$ ($d_m = 35,8 \mu m$, $P = 10^5$ Па): 1 – $d_N = 50 \mu m$; 2 – $d_N = 106 \mu m$; 3 – $d_N = 117,5 \mu m$; 4 – $d_N = 142,5 \mu m$; 5 – $d_N = 220 \mu m$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

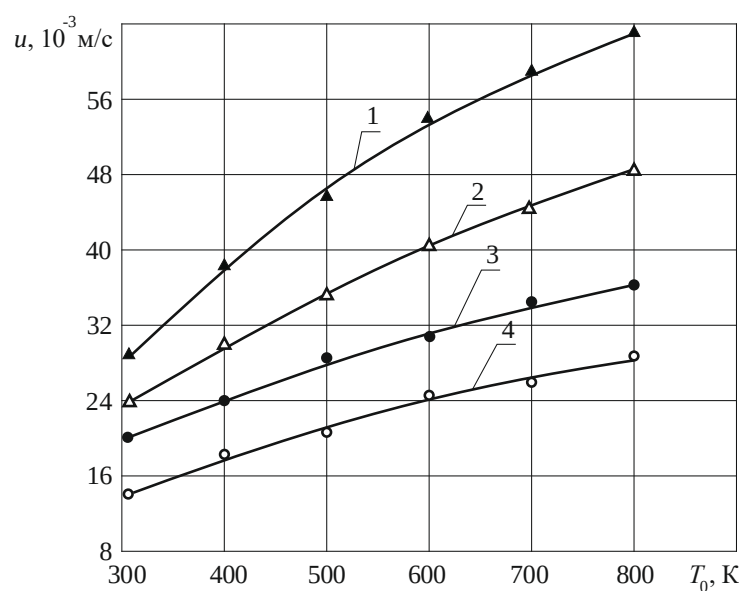


Рисунок 4.15. Вплив зовнішнього тиску на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву

($\alpha = 1,0$; $d_m = 35,8$ мкм, $d_N = 106$ мкм): 1 – $P = 10^7$ Па; 2 – $P = 5 \cdot 10^6$ Па; 3 – $P = 10^6$ Па; 4 – $P = 10^5$ Па; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

Суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Результати проведених досліджень показують, що характер впливу коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів, зовнішнього тиску на залежність $u(T_0)$ такий же, як й для розглянутих вище сумішей. На рис. 4.16, 4.17 представлено експериментальні дані, які кількісно найбільш суттєво відрізняються від аналогічних даних для вказаних вище сумішей. З цих даних випливає, що при збільшенні T_0 від 300 К до 800 К швидкість горіння зростає у 1,4...1,8 разу; при цьому вплив α на характер залежності $u(T_0)$ при зростанні T_0 виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,5...1,9 разу), ніж для попередніх сумішей. Зменшення дисперсності порошку металевого пального також призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(T_0)$, але вже у меншому ступеню: збільшення значень d_m від 35,8 мкм до 385 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 1,9...2,1 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,1...1,3 разу. Збільшення дисперсності порошку окиснювача для розглядуваного діапазону зміни α надає такого ж впливу як на швидкість горіння, так й на характер залежності $u(T_0)$. Збільшення зовнішнього тиску призводить вже до меншого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для розглядуваних значень α , d_m та d_N : зростання зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 1,7...2,2 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,4 разу.

Суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Для розглядуваних сумішей нижче на рис. 4.18, 4.19 представлено результати експериментальних досліджень, які

кількісно помітно відрізняються від аналогічних результатів для вказаних вище сумішей; при цьому, що стосується якісного впливу як технологічних параметрів, так й зовнішніх чинників на характер залежності $u(T_0)$, то він однаковий для усіх сумішей. Встановлено, що при збільшенні T_0 від 300 К до 800 К швидкість горіння збільшується у 2,1...2,4 разу, а залежність $u(T_0)$ підсилюється у 1,5...1,7 разу. Збільшення дисперсності порошку металевого пального призводить до більш слабкого зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(T_0)$: збільшення значень d_m від 35,8 мкм до 385 мкм призводить до зменшення швидкості горіння тільки у 1,2...1,5 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,3 разу. Збільшення зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння лише у 1,7...2,0 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,1...1,3 разу.

Суміш AMC + KNO₃. Результати проведених досліджень показують, що характер впливу коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів та зовнішнього тиску на залежність $u(T_0)$ такий же, як й для розглянутих вище сумішей. На рис. 4.20, 4.21 представлено експериментальні дані, які кількісно найбільш суттєво відрізняються від аналогічних даних для вказаних вище сумішей. З цих даних випливає, що при збільшенні T_0 від 300 К до 800 К швидкість горіння зростає у 1,3...2,5 разу; при цьому вплив α на характер залежності $u(T_0)$ при зростанні T_0 виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,4...1,8 разу), ніж для попередніх сумішей. Зменшення дисперсності порошку металевого пального також призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(T_0)$, але вже у меншому ступеню: збільшення значень d_m від 35,8 мкм до 385 мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 1,7...2,1 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,2...1,4 разу.

Збільшення дисперсності порошку окиснювача для розглядуваного діапазону зміни α надає такого ж впливу як на швидкість горіння, так й на характер залежності $u(T_0)$. Збільшення зовнішнього тиску призводить вже до меншого зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(T_0)$ для розглядуваних значень α , d_m та d_N : зростання зовнішнього тиску від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння у 1,7...2,1 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,1...1,3 разу.

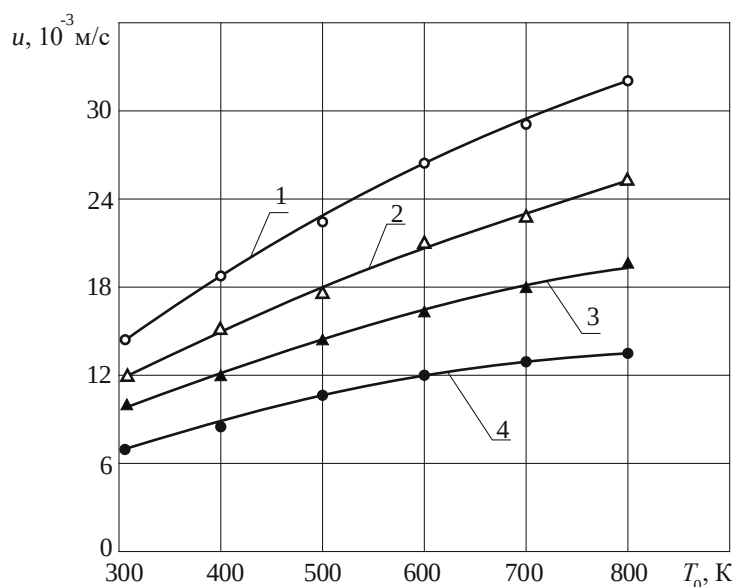


Рисунок 4.16. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат барію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^5$ Па ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 280$ мкм; 4 – $d_m = 385$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

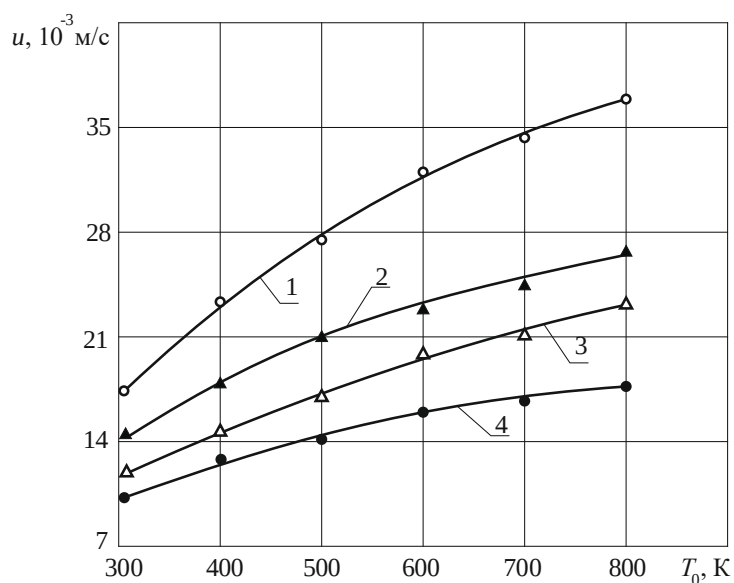


Рис. 4.17. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат барію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^7$ Па ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 280$ мкм; 4 – $d_m = 385$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

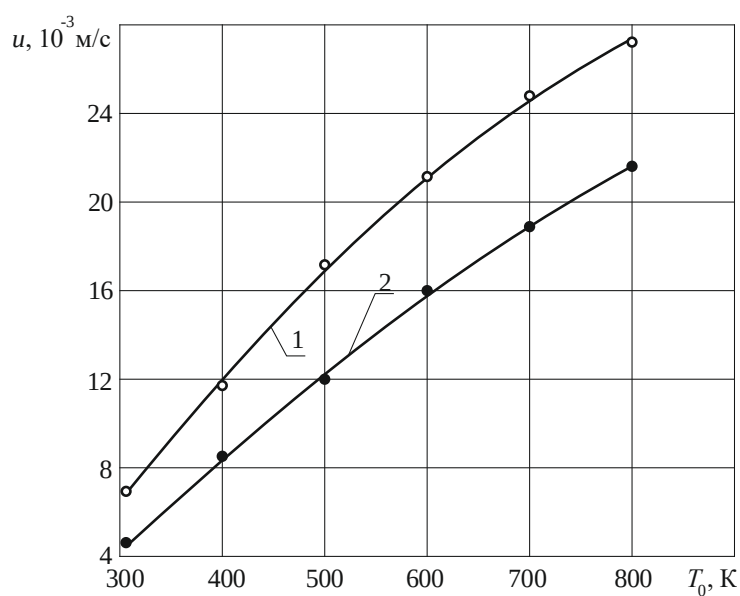


Рис. 4.18. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат стронцію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^5$ Па ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 385$ мкм; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані.

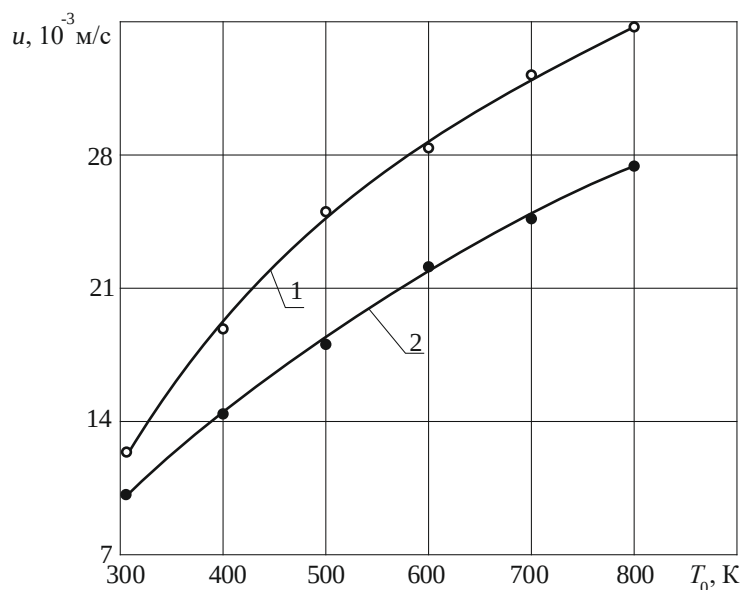


Рис. 4.19. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат стронцію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^7 \text{ Па}$ ($\alpha = 1,0$; $d_N = 106 \text{ мкм}$): 1 – $d_m = 35,8 \text{ мкм}$; 2 – $d_m = 385 \text{ мкм}$; $\circ$, $\bullet$ – експериментальні дані.

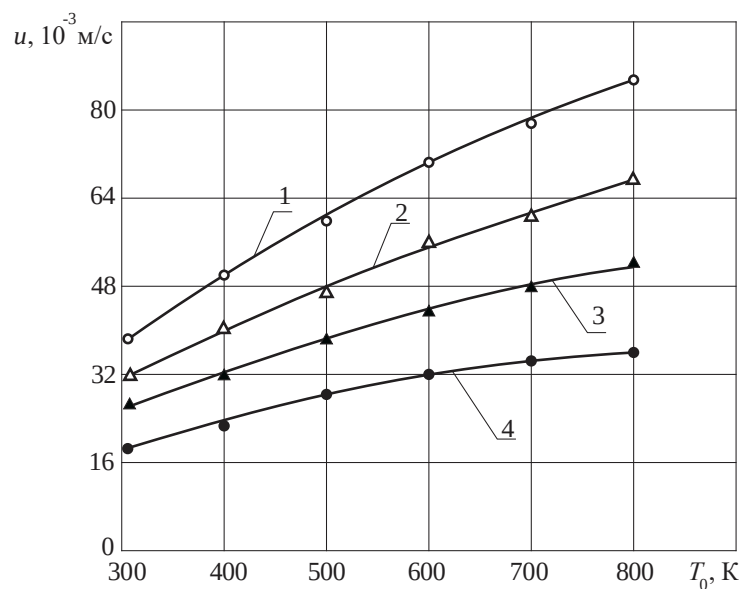


Рис. 4.20. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат калію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^5 \text{ Па}$ ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106 \text{ мкм}$): 1 – $d_m = 35,8 \text{ мкм}$; 2 – $d_m = 100 \text{ мкм}$; 3 – $d_m = 190 \text{ мкм}$; 4 – $d_m = 385 \text{ мкм}$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

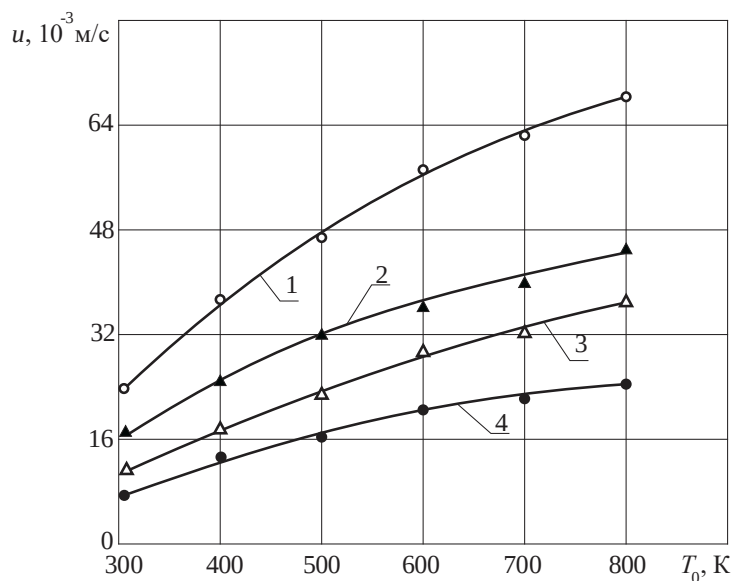


Рисунок 4.21. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат калію від температури нагріву при зовнішньому тиску $P = 10^7$ Па ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 190$ мкм; 4 – $d_m = 385$ мкм; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

Залежність швидкості горіння сумішей від зовнішнього тиску $u(P)$. При дослідженні залежностей $u(P)$ також найбільш докладено були розглянуті ущільнені суміші АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ та ін.

Суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Проведені дослідження, також, як й для залежності $u(T_0)$, показують, що вплив коефіцієнта надлишку окиснювача, дисперсності компонентів, температури нагріву та величини добавки органічних речовин на залежність $u(P)$ має той же характер, що й для розглянутих вище сумішей. На рис. 4.22, 4.23 представлено експериментальні дані, які кількісно помітно відрізняються від аналогічних

даних для розглядуваних вище сумішей. Згідно цих даних, збільшення P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зростання швидкості горіння вже у 1,2...1,9 разу; при цьому вплив α характер залежності $u(P)$ при збільшенні P також виявляється менш суттєвим (приблизно у 1,1...1,3 разу), ніж для розглядуваних вище сумішей. Зменшення дисперсності порошку металевого пального також призводить до зменшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$, але вже у меншому ступеню: зменшення значень d_m від 385 мкм до 35,8 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,5...2 рази та посилення залежності $u(P)$ у 1,2...1,3 разу. Зменшення дисперсності порошку окиснювача надає аналогічного впливу на швидкість горіння та на характер залежності $u(P)$ тільки для $\alpha > 0,65$. Збільшення температури нагріву також призводить до зростання швидкості горіння та підсилення залежності $u(P)$, але вже у меншому ступені: зростання температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до збільшення швидкості горіння у 1,4...1,7 разу та підсилення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 разу.

Суміш $Ti + Sr(NO_3)_2$. На рис. 4.24, 4.25 для розглядуваних сумішей представлено тільки результати досліджень, які кількісно відрізняються від тих же досліджень для розглянутих вище сумішей. З цих результатів випливає, що при збільшенні P від 10^5 Па до 10^7 Па швидкість горіння зростає у 1,5...2,1 разу.

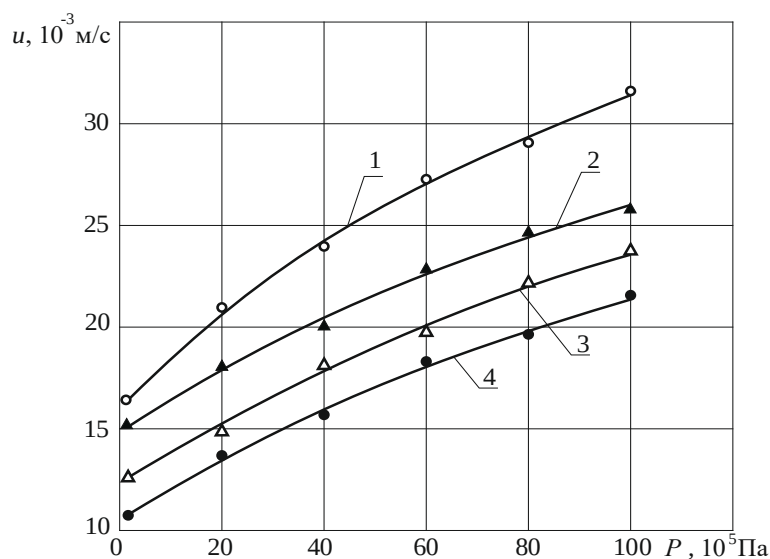


Рисунок 4.22. Вплив дисперсності порошку металевго пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат барію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 300$ К ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 100$ мкм; 3 – $d_m = 190$ мкм; 4 – $d_m = 385$ мкм ○, ●, Δ, ▲ – експериментальні дані.

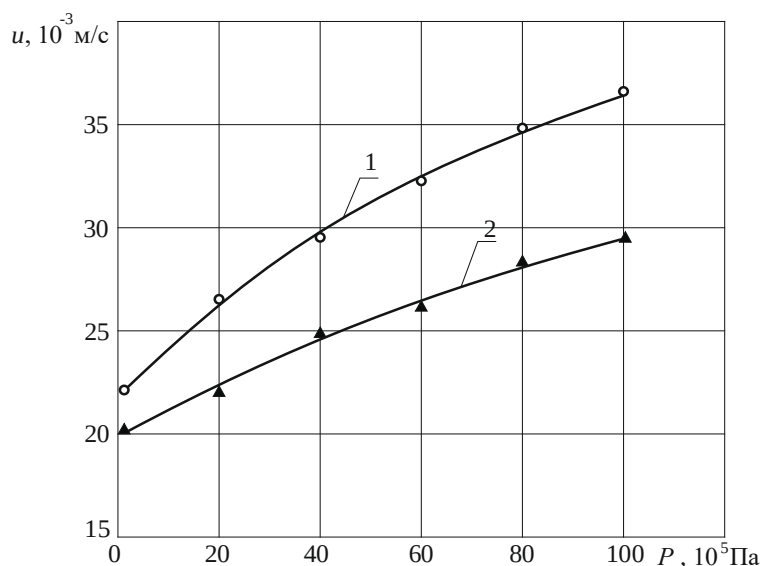


Рисунок 4.23. Вплив дисперсності порошку металевго пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат барію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 800$ К ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 385$ мкм; ○, ▲ – експериментальні дані.

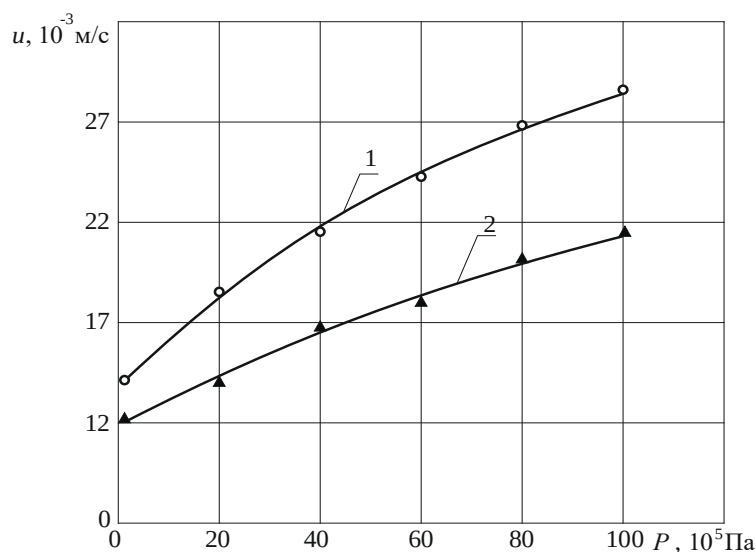


Рисунок 4.24. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат стронцію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 300$ К ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 385$ мкм $\circ$, $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

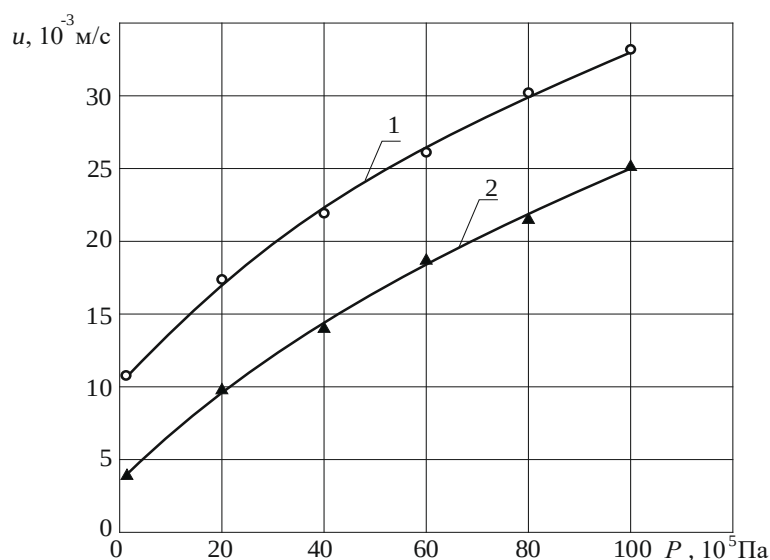


Рисунок 4.25. Вплив дисперсності порошку металевого пального на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат стронцію від зовнішнього тиску при температурі нагріву $T_0 = 800$ К ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм): 1 – $d_m = 35,8$ мкм; 2 – $d_m = 385$ мкм; $\circ$, $\blacktriangle$ – експериментальні дані.

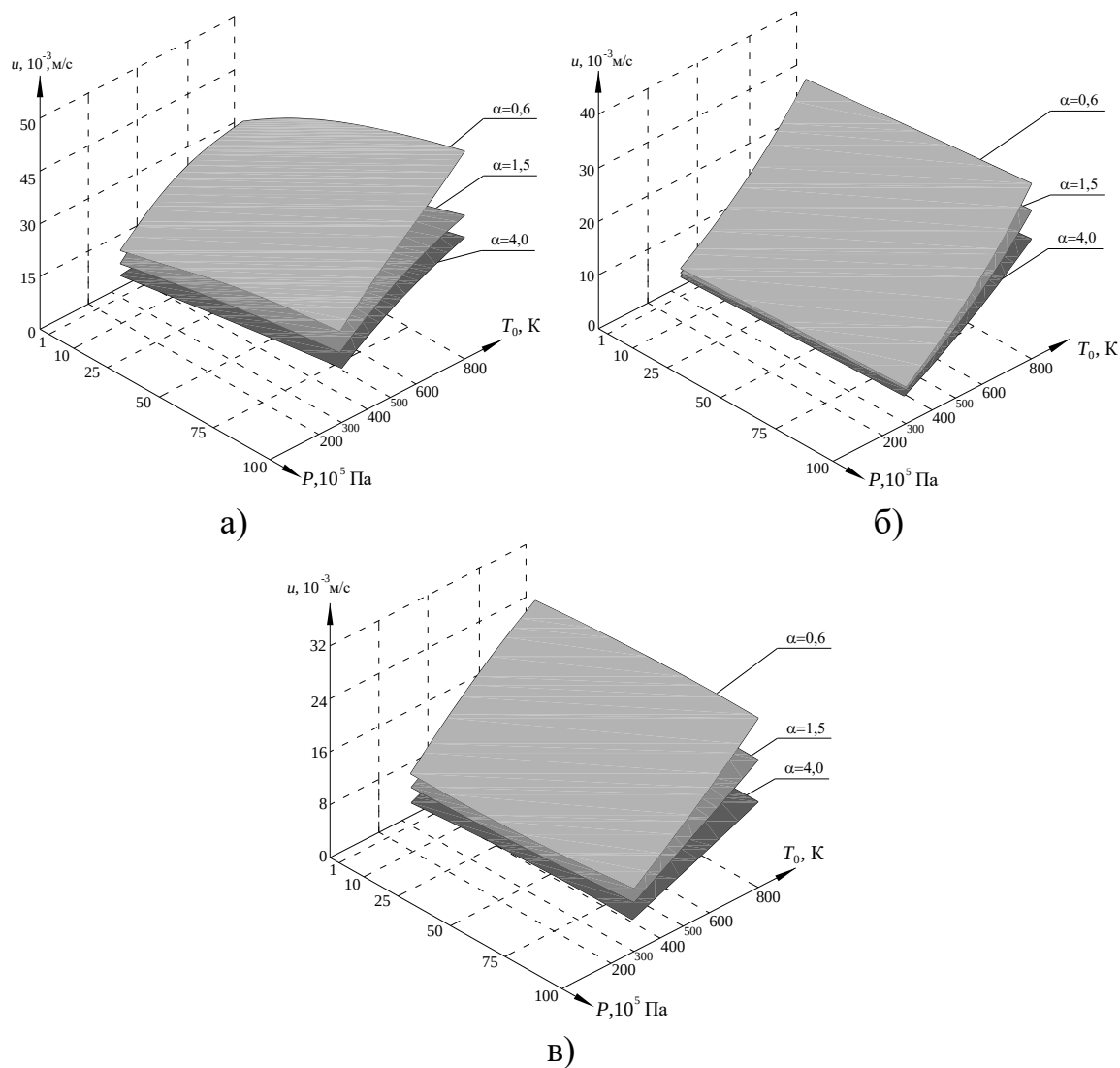


Рисунок 4.26. Залежності швидкості горіння сумішей від температури нагріву та зовнішнього тиску для рівних значень коефіцієнту надлишку окиснювача ($d_M = 35,8$ мкм, $d_N = 140$ мкм): а) – суміш AMC + NaNO_3 ; б) – суміш AMC + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; в) – суміш AMC + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Зменшення дисперсності порошку металевого пального призводить до невеликого збільшення швидкості горіння та послаблення залежності $u(P)$: зменшення значень d_m від 385 мкм до 35,8 мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,1...1,2 разу та посилення залежності $u(P)$ у 1,2...1,3 разу. Збільшення температури нагріву від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння не більше, ніж у 1,5...1,8 разу та підсилення залежності $u(P)$ у 1,3...1,4 разу.

На рис. 4.26 представлено залежності $u(\alpha, T_0, P)$ для дрібнодисперсних ($d_m = 35,8$ мкм) сумішей АМС + NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, що дозволяють визначати допустимі діапазони зміни технологічних чинників та параметрів зовнішніх дій, в межах яких спостерігається стійкий пожежонебезпечний розвиток процесу їх горіння.

Вплив добавок органічних речовин на швидкість розвитку процесу горіння сумішей в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків. Закономірності впливу добавок вказаних вище органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену) у кількості ε ($\varepsilon = 0,02 \dots 0,2$) на залежності $u(T_0, P)$ представлені для суміші АМС + NaNO_3 , яка широко використовується у ПС, оскільки, згідно експериментальним даним, характер поведінки кривих $u(T_0, P)$ для інших розглядуваних сумішей аналогічний.

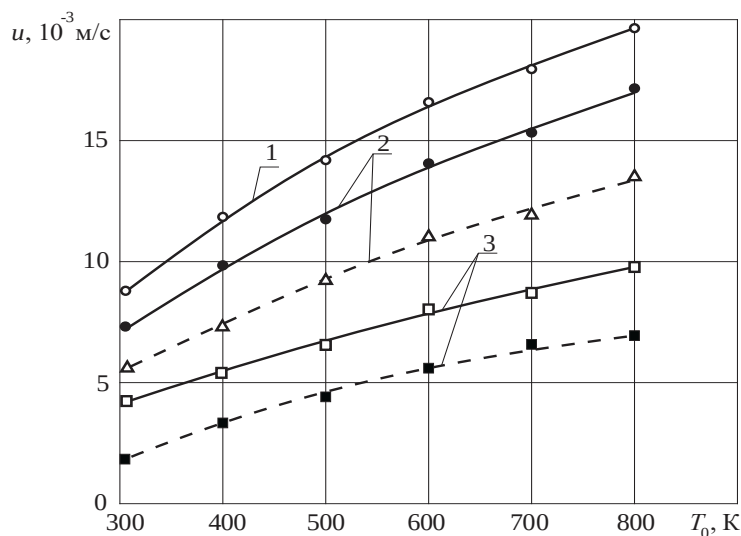


Рисунок 4.27. Вплив добавок нафталіну (2) та антрацену (3) на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $P = 10^5$ Па ($\alpha = 0,25$, $d_m = 35,8$ мкм, $d_N = 142,5$ мкм): 1 – суміш без добавки; ————— $\varepsilon = 0,05$; - - - - - $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

Встановлено, що введення в суміш добавок органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену) призводить до значного зменшення швидкості горіння та невеликого послаблення залежності $u(T_0)$ (аналогічно для залежності $u(P)$): збільшення величини добавки до $\varepsilon = 0,20$ призводить до зниження швидкості горіння у 1,7...2,2 разу – для добавки парафіну, у 3,1...4,3 разу – для добавки стеарину, у 1,2...1,4 разу – для добавки нафталіну та у 2,6...2,7 разу – для добавки антрацену, а також до послаблення залежності $u(T_0)$ для усіх розглядуваних добавок – у 1,1...1,2 разу (рис. 4.27 – 4.34).

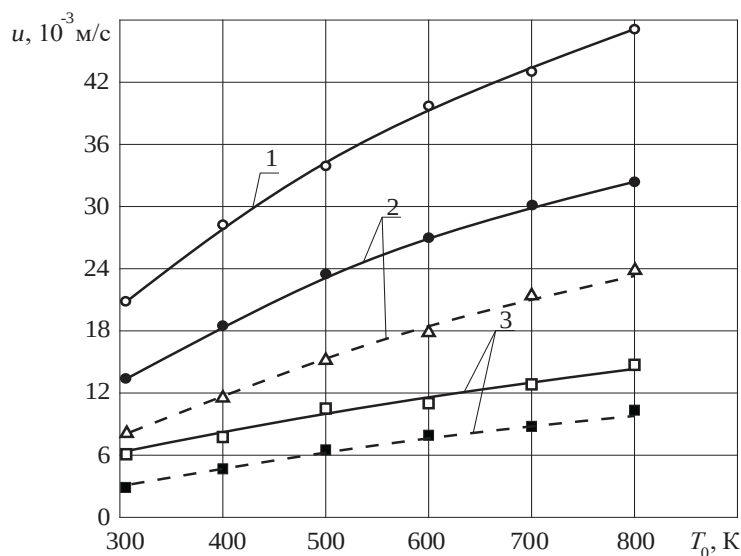


Рисунок 4.28. Вплив добавок парафіну (2) та стеарину (3) на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $P = 10^7$ Па ($\alpha = 1,0$, $d_m = 35,8$ мкм, $d_N = 106$ мкм): 1 – суміш без добавки; — $\varepsilon = 0,05$; - - - $\varepsilon = 0,20$; ○, ●, Δ, ▲, ■, □ – експериментальні дані.

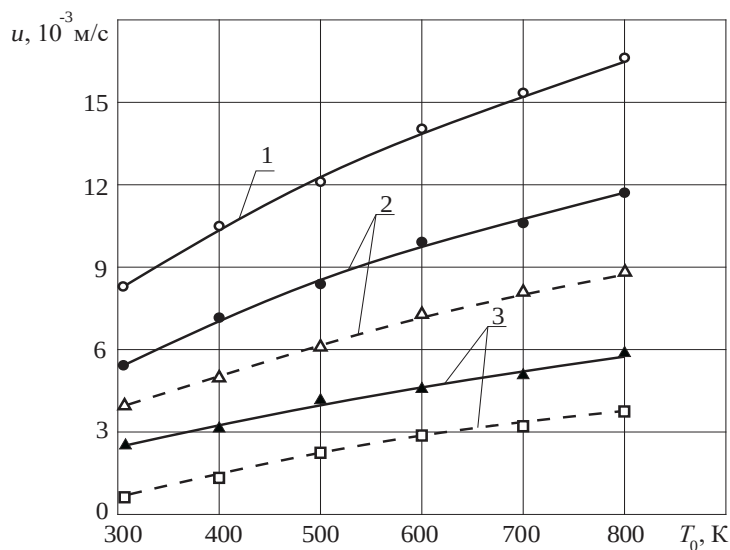


Рисунок 4.29. Вплив добавок парафіну (2) та стеарину (3) на залежність швидкості горіння сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при надлишку окиснювача ($\alpha = 1,5$, $d_m = 35,8$ мкм, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — $\varepsilon = 0,05$; - - - $\varepsilon = 0,20$; ○, ●, Δ, ▲, ■, □ – експериментальні дані.

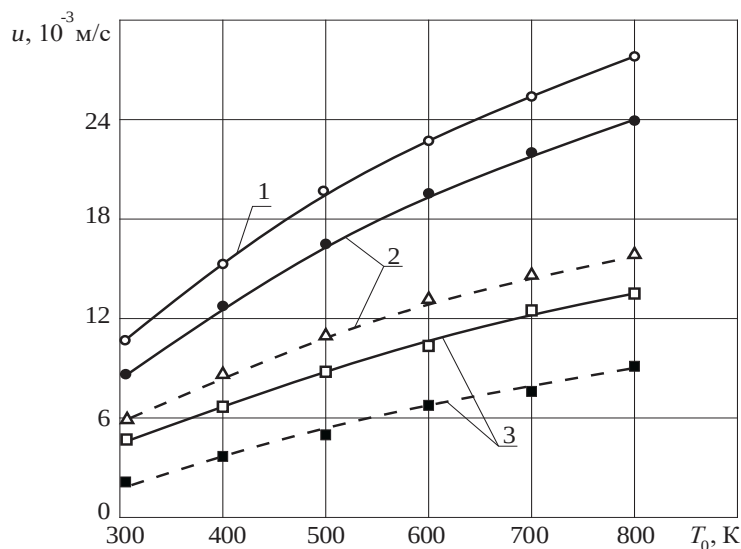


Рисунок 4.30. Вплив добавок нафталіну (2) та антрацену (3) на залежність швидкості горіння сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при надлишку металевого пального ($\alpha = 1,5$, $d_m = 35,8$ мкм, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — — $\varepsilon = 0,20$ ○, ●, △, ▲, ■, □ – експериментальні дані.

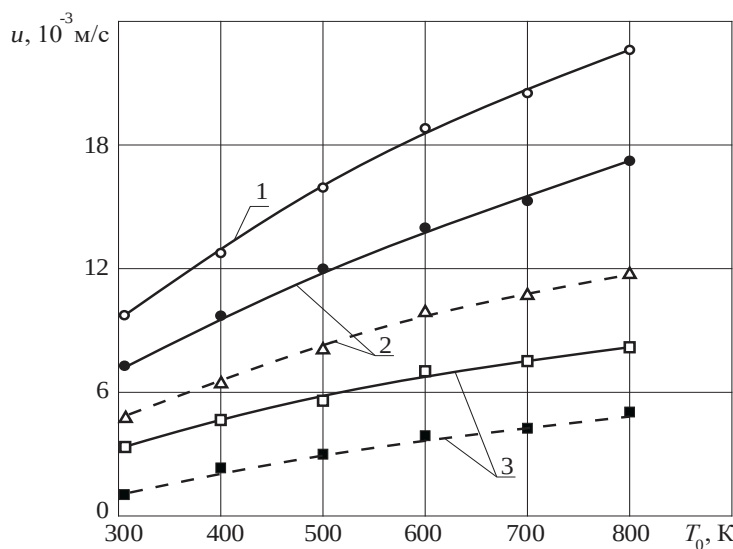


Рисунок 4.31. Вплив добавок парафіну (2) та стеарину (3) на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $d_m = 35,8$ мкм ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — — $\varepsilon = 0,20$; ○, ●, △, ▲, ■, □ – експериментальні дані.

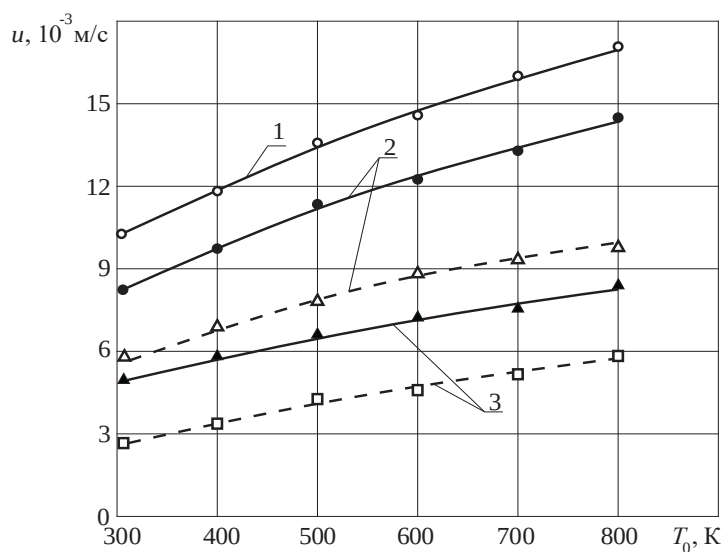


Рисунок 4.32. Вплив добавок нафталіну (2) та антрацену (3) на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $d_m = 100$ мкм ($\alpha = 1,0$, $d_N = 106$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — — $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

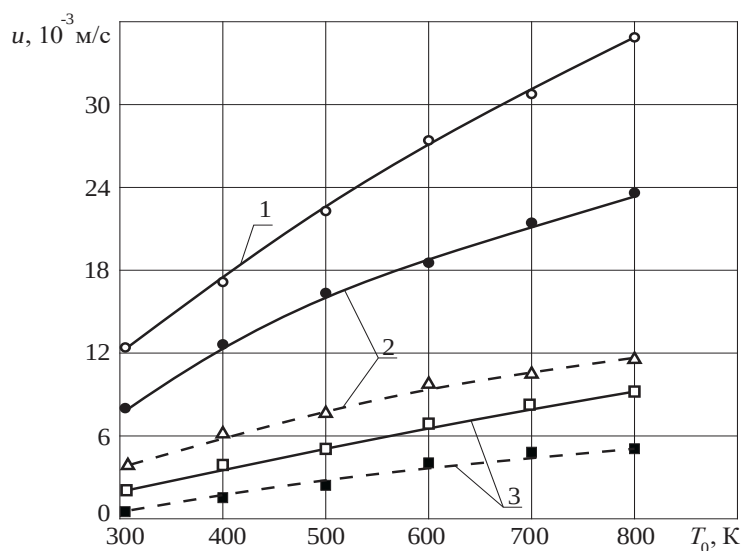


Рисунок 4.33. Вплив добавок парафіну (2) та стеарину (3) на залежність швидкості горіння сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $d_N = 106$ мкм ($\alpha = 0,25$, $d_m = 35,8$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — — — $\varepsilon = 0,05$; — — — — — $\varepsilon = 0,20$; $\circ$, $\bullet$, Δ , $\blacktriangle$, $\blacksquare$, $\square$ – експериментальні дані.

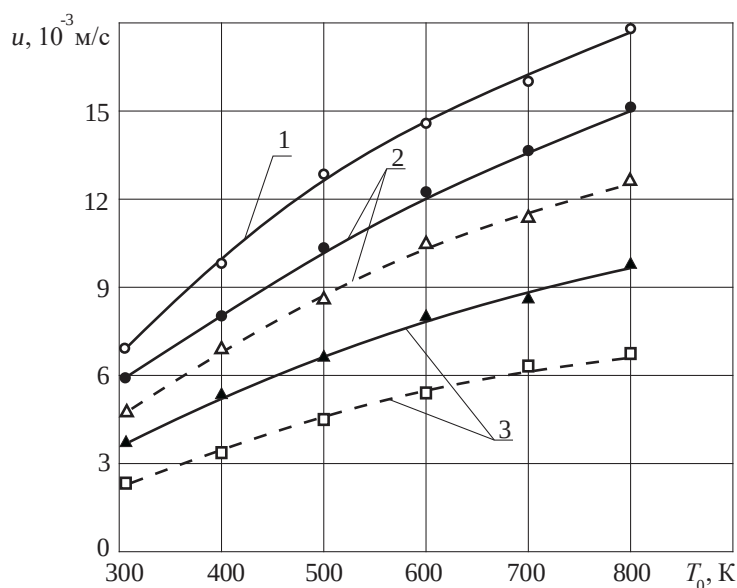


Рисунок 4.34. Вплив добавок нафталіну (2) та антрацену (3) на залежність швидкості горіння стехіометричних сумішей АМС + нітрат натрію від температури нагріву при $d_N = 142,5$ мкм ($\alpha = 0,25$, $d_m = 35,8$ мкм, $P = 10^5$ Па): 1 – суміш без добавки; — — — — — $\epsilon = 0,05$; — — — — — $\epsilon = 0,20$; $\circ, \bullet, \Delta, \blacktriangle, \blacksquare, \square$ – експериментальні дані.

4.4. Експериментально-статистичні моделі для формування бази даних по пожежонебезпечним властивостям піротехнічних виробів на основі піротехнічних спалахувачів на початковій стадії зовнішніх термодій

Для практичного використання отриманих вище результатів по горінню розглядуваних сумішей необхідно створити базу даних на їх основі, зручну для оцінок пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів з ПС в умовах зовнішніх термодій, основними параметрами яких є підвищені температури нагріву та зовнішні тиски. При цьому вибухонебезпечні режими горіння сумішей характеризуються передчасним займанням та зменшенням часу згорання частинок порошку АМС у продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача з

подальшою їх фрагментацією. Швидкість горіння сумішей різко зростає із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску, що призводить до вибухового нагрівання зарядів ПС та викиду у різні боки цих продуктів з залишками корпусів та окремих частинок основних зарядів виробів, що продовжують горіти. Для отримання такої бази даних необхідно систематизувати дані по горінню розглядуваних сумішей (і, в першу чергу, по температурі займання та часу загоряння частинок металевих пального, швидкості горіння сумішей) у вигляді нескладних експериментально-статистичних моделей, зручних для практичних оцінок.

Для розв'язання цієї задачі були використані відомі методи експериментально-статистичного моделювання [39, 69] та стандартне програмне забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [36, 108], які дозволяють в діалоговому режимі за отриманими моделями розраховувати рівні температури займання та часу згоряння частинок металевих паливних, швидкості горіння розглядуваних сумішей, що характеризують їх здатність до прискорення процесу горіння в умовах підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків.

Експериментально-статистичні моделі для отримання бази даних по температурі займання та часу згоряння частинок АМС у продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача ($O_2 + N_2$). По отриманим даним були розроблені нові експериментально-статистичні моделі (відносна похибка 4...6 %):

$$T_3(d_m, C_{O_2}, P) = A_0 + A_1 \cdot C_{O_2} + A_2 \cdot C_{O_2}^2 + A_3 \cdot d_m + A_4 \cdot d_m^2 + A_5 \cdot P + A_6 \cdot P^2 + A_7 \cdot C_{O_2} \cdot d_m, \quad (4.8)$$

$$\tau_2(d_m, C_{O_2}, P) = B_0 + B_1 \cdot C_{O_2} + B_2 \cdot C_{O_2}^2 + B_3 \cdot d_m + B_4 \cdot d_m^2 + B_5 \cdot P + B_6 \cdot P^2 + B_7 \cdot C_{O_2} \cdot d_m, \quad (4.9)$$

де $A_i, B_i, (i=\overline{0,7})$ – емпіричні коефіцієнти, що залежать від природи окиснювача (табл. 4.2). Діапазони зміни змінних у формулах (4.8), (4.9): $C_{O_2} = 0,2 \dots 1,0$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па; $d_m = 35,8 \dots 385$ мкм.

Таблиця 4.2

Значення коефіцієнтів у формулах (4.8), (4.9)

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7
1253	-135,2	-23,1	-0,09	$-1,3 \cdot 10^{-6}$	$-1,15 \cdot 10^{-4}$	$-0,77 \cdot 10^{-11}$	$-1,1 \cdot 10^{-3}$
B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7
1,27	0,03	0,05	$2,3 \cdot 10^{-2}$	-2,33	-1,11	0,3	$0,5^3$

Отримані експериментально-статистичні моделі (4.8), (4.9) дозволяють за допомогою стандартного програмного забезпечення на комп'ютері в діалоговому режимі формувати керовану базу даних по температурам займання та часам згоряння частинок АМС в газоподібних продуктах розкладання нітратовмісного окиснювача в умовах зовнішнього нагріву. Вказана база даних може бути покладена в основу більш загальної керованої бази теоретико-експериментальних даних з визначення пожежонебезпечних властивостей піротехнічних виробів з зарядами ПС в умовах зовнішніх термодій.

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

$$u(T_0, P) = C_0 + C_1 P + C_2 T_0 + C_3 P^2 + C_4 T_0^2 + C_5 P^3 + C_6 P T_0 + C_7 P T_0^2 + C_8 P^2 T_0 + C_9 P^2 T_0^2 + C_{10} P^3 T_0 + C_{11} P^3 T_0^2, \quad (4.10)$$

де C_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 11$) – емпіричні коефіцієнти, які отримані для трьох найбільш характерних значень α для розглядуваних сумішей: $\alpha = 0,6$ – характеризує нестійкий, вибухонебезпечний режим горіння сумішей; $\alpha = 1,0$ – стійке стабільне їх горіння; $\alpha = 4,0$ – характеризує нестійке, затухаюче горіння сумішей (для $(d_m)_{min} = 35,8$ мкм) (табл. 4.3 – 4.5).

Таблиця 4.3

Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.10) при $\alpha = 0,6$

Коефіцієнт Суміш	Ti + NaNO ₃	Ti + Ba(NO ₃) ₂	Ti + Sr(NO ₃) ₂
C_0	-6,37	-7,45	-8,41
C_1	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \cdot 10^{-6}$
C_2	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$7,64 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
C_3	$3,13 \cdot 10^{-12}$	$2,31 \cdot 10^{-12}$	$2,91 \cdot 10^{-12}$
C_4	$-3,41 \cdot 10^{-5}$	$-5,76 \cdot 10^{-5}$	$-6,42 \cdot 10^{-5}$
C_5	$-4,11 \cdot 10^{-19}$	$-6,87 \cdot 10^{-19}$	$-2,73 \cdot 10^{-19}$
C_6	$8,61 \cdot 10^{-8}$	$7,53 \cdot 10^{-8}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
C_7	$-8,73 \cdot 10^{-11}$	$-9,13 \cdot 10^{-11}$	$-10,71 \cdot 10^{-11}$
C_8	$-2,63 \cdot 10^{-14}$	$-3,75 \cdot 10^{-14}$	$-5,63 \cdot 10^{-14}$
C_9	$1,41 \cdot 10^{-17}$	$1,12 \cdot 10^{-17}$	$0,84 \cdot 10^{-17}$
C_{10}	$1,35 \cdot 10^{-21}$	$0,93 \cdot 10^{-21}$	$0,61 \cdot 10^{-21}$
C_{11}	$-1,81 \cdot 10^{-24}$	$-2,73 \cdot 10^{-24}$	$-4,77 \cdot 10^{-24}$

Таблиця 4.4

Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.10) при $\alpha = 1,0$

Коефіцієнт Суміш	Ti + NaNO ₃	Ti + Ba(NO ₃) ₂	Ti + Sr(NO ₃) ₂
C_0	-0,18	-0,21	-0,51
C_1	$7,34 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$
C_2	$4,73 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$
C_3	$-2,74 \cdot 10^{-12}$	$-3,18 \cdot 10^{-12}$	$-3,68 \cdot 10^{-12}$
C_4	$-5,63 \cdot 10^{-5}$	$-6,12 \cdot 10^{-5}$	$-7,45 \cdot 10^{-5}$
C_5	$0,93 \cdot 10^{-19}$	$0,83 \cdot 10^{-19}$	$0,63 \cdot 10^{-19}$
C_6	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
C_7	$-2,73 \cdot 10^{-11}$	$-3,73 \cdot 10^{-11}$	$-3,75 \cdot 10^{-11}$
C_8	$-3,13 \cdot 10^{-15}$	$-4,27 \cdot 10^{-15}$	$-5,84 \cdot 10^{-15}$
C_9	$4,13 \cdot 10^{-18}$	$3,12 \cdot 10^{-18}$	$2,41 \cdot 10^{-18}$
C_{10}	$1,15 \cdot 10^{-22}$	$0,81 \cdot 10^{-22}$	$0,73 \cdot 10^{-22}$
C_{11}	$-2,85 \cdot 10^{-25}$	$-3,27 \cdot 10^{-25}$	$-3,43 \cdot 10^{-25}$

Розрахунки за формулою (4.10) дозволяють комплексно оцінювати критичні діапазони зміни технологічних параметрів ($\alpha^{(1)} \leq \alpha \leq \alpha^{(2)}$), де α^i ($i = 1, 2$) – граничні значення критичних діапазонів зміни параметрів α та d_m відповідно), які не призводять до різкого збільшення швидкості горіння ПС із зростанням температури нагріву та зовнішнього тиску, що спостерігається при вимушеному спрацьовуванні виробів з ПС в умовах зовнішніх теплових впливів.

Таблиця 4.5

Значення емпіричних коефіцієнтів у формулі (4.10) при $\alpha = 4,0$

Коефіцієнт Суміш	Ti + NaNO ₃	Ti + Ba(NO ₃) ₂	Ti + Sr(NO ₃) ₂
C_0	-0,17	4,11	2,87
C_1	$7,74 \cdot 10^{-6}$	$-7,41 \cdot 10^{-6}$	$-7,61 \cdot 10^{-6}$
C_2	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$
C_3	$-2,73 \cdot 10^{-12}$	$1,91 \cdot 10^{-12}$	$0,93 \cdot 10^{-12}$
C_4	$-5,21 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$
C_5	$0,97 \cdot 10^{-19}$	$-0,93 \cdot 10^{-19}$	$-1,75 \cdot 10^{-19}$
C_6	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$4,15 \cdot 10^{-8}$	$3,12 \cdot 10^{-8}$
C_7	$-2,76 \cdot 10^{-11}$	$-5,21 \cdot 10^{-11}$	$-6,93 \cdot 10^{-11}$
C_8	$-3,12 \cdot 10^{-15}$	$-2,44 \cdot 10^{-14}$	$-3,65 \cdot 10^{-14}$
C_9	$4,71 \cdot 10^{-18}$	$1,37 \cdot 10^{-17}$	$0,53 \cdot 10^{-17}$
C_{10}	$1,93 \cdot 10^{-22}$	$6,13 \cdot 10^{-22}$	$5,17 \cdot 10^{-22}$
C_{11}	$-2,71 \cdot 10^{-25}$	$-7,53 \cdot 10^{-25}$	$-8,91 \cdot 10^{-25}$

На завершення слід відмітити, що отримані результати експериментальних досліджень та розроблені експериментально-статистичні моделі можуть бути використані для формування в режимі діалогу та реального часу на комп'ютері бази даних по допустимим діапазонам зміни технологічних чинників та параметрів зовнішніх термічних дій, в межах яких спостерігається невибухонебезпечний розвиток процесу горіння ПС при передчасному ініціюванні виробів на їх основі. Це дозволяє на стадії виготовлення піротехнічних виробів з ПС, а також при їх зберіганні, транспортуванні та застосуванні підвищувати пожежну безпеку виробів з врахуванням впливу екстремальних зовнішніх умов.

Висновки до розділу 4

1. Вперше показано, що для робочих діапазонів зміни технологічних чинників ($\alpha = 0,6 \dots 4,0$; $K_y = 0,85 \dots 0,97$; $d_m = 35,8 \dots 385$ мкм; $d_N < 280$ мкм) та параметрів навколишнього середовища ($C_{O_2} = 0,2 \dots 0,8$; $P = 10^5 \dots 10^7$ Па) при застосуванні ПС процеси займання та горіння частинок АМС у продуктах розкладання окиснювача, а також розвиток процесу горіння сумішей протікають стабільно та не носять вибухонебезпечного характеру.

2. Аналіз експериментальних даних по спалахуванню сумішей порошків АМС та нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) показує:

– займання сумішей відбувається у той момент, коли NaNO_3 розкладеться до нітриту натрію NaNO_2 по реакціям $\text{Mg} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{NaNO}_2$ та $2\text{Al} + 3\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NaNO}_2$;

– кінетичне рівняння розкладання NaNO_3 має наступний вигляд (відносна похибка 5...8 %) $\varphi = 1 - [1 - k \cdot e^{-E/RT} \cdot t]^{2,5}$, (φ – ступінь розкладання окиснювача; k – передекспоненціальний множник; E – енергія активації реакції розкладання; R – газова стала; T – температура нагріву).

3. В результаті проведених експериментальних досліджень вперше встановлено наступні закономірності комплексного впливу на температуру займання частинок АМС в продуктах розкладання окиснювачів наступних параметрів: збільшення розміру частинок від $d_m = 35,8$ мкм до $d_m = 385$ мкм та відносного вмісту кисню від $C_{O_2} = 0,2$ до $C_{O_2} = 0,8$ та зменшення P від 10^7 Па до 10^5 Па призводить до зменшення T_z у 2,0...2,5 разу.

4. В результаті проведених експериментальних досліджень вперше встановлено закономірності комплексного впливу на час згоряння частинок АМС у продуктах розкладання окиснювачів наступних параметрів: збільшення розміру частинок від $d_m = 35,8$ мкм до $d_m = 385$ мкм, зменшення відносного вмісту кисню у газовому потоці $\text{O}_2 + \text{N}_2$ (при швидкості цього потоку $V = 1...10$ м/с) від $C_{O_2} = 0,8$ до $C_{O_2} = 0,2$ та зовнішнього тиску від $P = 10^7$ Па до $P = 10^5$ Па призводить до зменшення τ_z у 1,5...3 рази.

5. Вперше встановлено наступні закономірності впливу температури нагріву $T_0 = 300...800$ К на швидкість розвитку процесу горіння ПС для розглядуваних робочих діапазонів зміни технологічних параметрів (коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,6...4,0$; коефіцієнта ущільнення суміші $K_v = 0,95...0,98$; середнього розміру частинок АМС $d_m = 35,8...385$ мкм та нітратовмісного окиснювача $d_N < 280$ мкм) та зовнішнього тиску

($P = 10^5 \dots 10^7$ Па): збільшення T_0 від 300 К до 800 К призводить до зростання швидкості горіння у 1,3...3,5 разу, при цьому підсилюється залежність $u(T_0)$ у 1,2...1,9 разу; збільшення α від $\alpha = 0,60$ до $\alpha = 4,0$ призводить до зменшення швидкості горіння у 3,2...3,6 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 3,2...3,6 разу; зменшення d_m від $d_m = 385$ мкм до $d_m = 35,8$ мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,3...1,8 разу; збільшення d_N від $d_N = 50$ мкм до $d_N = 140$ мкм призводить до зменшення швидкості горіння у 2,5...3,2 разу та послаблення залежності $u(T_0)$ у 1,6...2,2 разу тільки для $\alpha = 0,60 \dots 0,65$, а при $\alpha > 0,65$ – величина швидкості горіння та характер залежності $u(T_0)$ практично не змінюються; збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до збільшення швидкості горіння у 1,7...2,9 разу та підсилення залежності $u(T_0)$ у 1,2...2,3 разу.

6. Вперше встановлено наступні закономірності впливу зовнішнього тиску $P = 10^5 \dots 10^7$ Па на швидкість розвитку процесу горіння ПС: збільшення P від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить до зростання швидкості горіння у 1,2...2,1 разу; зменшення d_m від $d_m = 385$ мкм до $d_m = 35,8$ мкм призводить до збільшення швидкості горіння у 1,2...2 рази та посилення залежності $u(P)$ у 1,2...1,3 разу; зменшення дисперсності порошку окиснювача аналогічно впливає на швидкість горіння та на характер залежності $u(P)$ тільки для $\alpha = 0,60 \dots 0,65$; збільшення T_0 від $T_0 = 300$ К до $T_0 = 800$ К призводить до збільшення швидкості горіння у 1,4...1,8 разу та підсилення залежності $u(P)$ у 1,1...1,2 разу; збільшення величин органічної добавки у склад ПС від $\varepsilon = 0,05$ до $\varepsilon = 0,20$ призводить до зменшення швидкості горіння у 1,7...2,2 разу (для добавки парафіну), у 3,1...4,3 разу (для добавки стеарину), у 1,2...1,4 разу (для добавки нафталіну) та у 2,6...2,8 разу (для добавки антрацену), також до послаблення залежностей $u(T_0)$ та $u(P)$ для усіх розглядуваних добавок – у 1,1...1,2 разу.

7. Розроблено нові експериментально-статистичні моделі, які дозволяють в режимі діалогу та реального часу проводити розрахунки (відносна похибка

4...6 %) рівнів температури займання та часу згоряння частинок АМС у продуктах термічного розкладання нітратовмісного окиснювача, а також швидкості горіння сумішей, що характеризують їх здатність до прискорення процесу горіння в умовах зовнішніх термодій (підвищені температури нагріву та тиски навколишнього середовища), формуючи базу даних по вибухонебезпечним режимам горіння сумішей у вказаних умовах.

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

В даному розділі на базі розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей (див. розділи 3, 4), а також стандартного програмного забезпечення у вигляді пакетів прикладних програм сформульовано новий науково-обґрунтований метод для визначення критичних діапазонів зміни параметрів зовнішніх термодій та керованих на стадії виготовлення технологічних параметрів зарядів ПС, перевищення яких призводить до їх передчасного спрацьовування в умовах зовнішніх термічних дій та пожежонебезпечного руйнування виробів [62, 63]. Далі розглянуто питання практичного використання вказаного методу на підприємствах та організаціях України у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, які доповнюють існуючі нормативні документи на підприємствах (галузеві стандарти, технічні умови, акти стендових випробувань тощо) на проектування, виготовлення, зберігання, транспортування та застосування серійних піротехнічних виробів з ПС. Також розглянуто питання використання результатів роботи у ВНЗ України при організації навчального процесу по технічним спеціальностям.

5.1. Розробка науково-обґрунтованого методу визначення небезпечних чинників, що призводять до вибухонебезпечного розвитку горіння піротехнічних спалахувачів

В основу методу покладено розроблені вище (див. розділи 3, 4) математичні та експериментально-статистичні моделі, стандартне програмне забезпечення у вигляді спеціалізованих пакетів прикладних програм по сучасним чисельним методам [36, 108], які дозволяють в режимах діалогу та реального часу формувати базу даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термодій (величинам теплових потоків та часів їх дії) на піротехнічні вироби на основі нітратно-титанових сумішей, а також технологічних параметрів їх зарядів (співвідношенню компонентів та

їх дисперсності, коефіцієнтам ущільнення сумішей компонентів, що складають основу сумішей, та заданим геометричним розмірам виробів), перевищення яких призводить до поверхневого руйнування зарядів сумішей (утворення тріщин, відколів та ін. дефектів), що призводить до передчасного їх спрацьовування та розвитку вибухового горіння з подальшим пожежонебезпечним руйнуванням піротехнічних виробів.

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

Спеціалізований програмний комплекс. Для підвищення ефективності розрахунків по вказаних вище моделям використовувався спеціалізований програмний комплекс СПК (рис. 5.2), що містить три пакети прикладних програм МЕТОД1 – МЕТОД3, в які зведено стандартні програмні модулі з сучасних чисельних методів [36, 108]. Комплекс дозволяє розв'язувати обчислювальні задачі в режимі діалогу та реального часу.

Для роботи СПК необхідна присутність на активному дисководі файлів СПК.TXT та СПК.AT, в яких знаходяться відповідно тексти формул та вихідні параметри формул (сталі та змінні), та виконуючого файлу СПК.EXE. Запуск СПК здійснюється набором імені СПК.EXE у відповідь на запрошення. Після запуску СПК у нижній строчці на екрані висвітлюється допоміжне меню, що дозволить користувачу обирати відповідні варіанти для подальшого функціонування СПК. Вихід з СПК здійснюється натисканням клавіші F10 (або ESC). Усі файли виконані у вигляді вихідних текстів програм, які написані на достатньо зручній для чисельних розрахунків алгоритмічних мовах.

Ефективність вказаного СПК було встановлено в результаті проведення широких чисельних експериментів, у діалоговому режимі було вирішено більше 300 інженерно-фізичних задач по розглядуваній тематиці.

При цьому час розрахунків за тестовими прикладами знаходився в межах від декількох секунд до декількох хвилин.

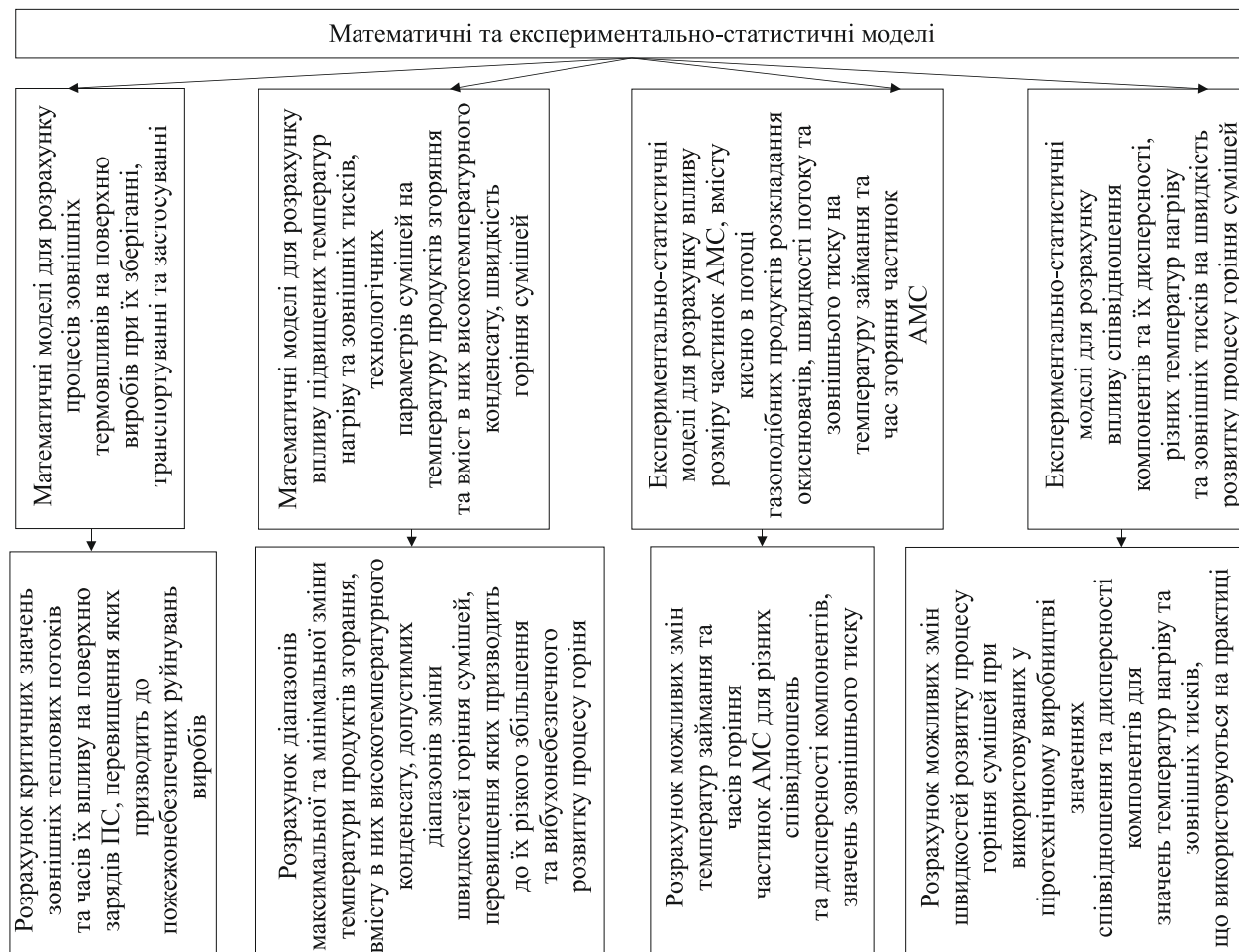


Рисунок 5.1. Комплекс розроблених математичних та експериментально-статистичних моделей для формування в режимі діалогу на ПК розглядуваної бази даних.

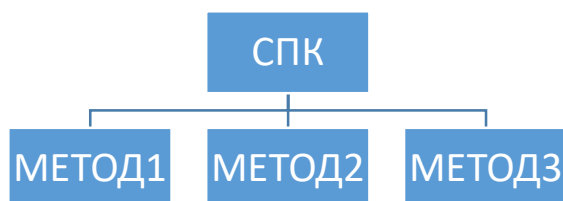


Рисунок 5.2. Склад спеціалізованого програмного комплексу (СПК).

МЕТОД1 – пакет прикладних програм з методів регресії та інтерполяції, виконаний у вигляді завантажувального програмного модуля, використовувався для математичної обробки експериментальних даних, отримання експериментально-статистичних моделей для розрахунків залежностей характеристик горіння ПС (температури займання та часу горіння частинок АМС, швидкості горіння сумішей) від технологічних чинників та зовнішніх параметрів [36, 108].

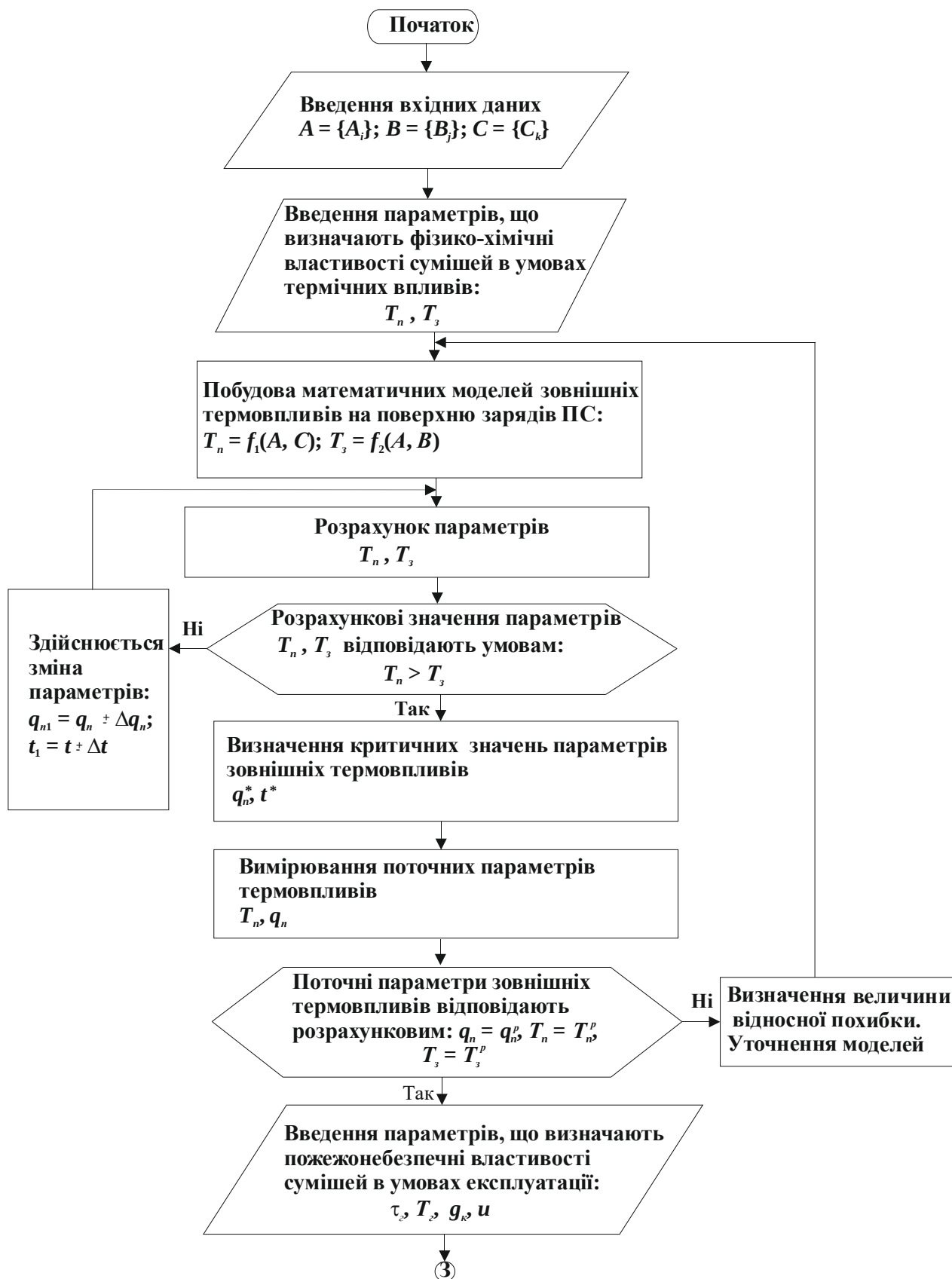
МЕТОД2 – пакет прикладних програм по методам чисельного рішення лінійних та нелінійних рівнянь, який виконаний у вигляді завантажувального модуля, використовувався для рішення системи рівнянь для термодинамічних розрахунків, рівнянь для розрахунку швидкості горіння та температури поверхні горіння ПС, граничних режимів їх горіння [36, 108].

МЕТОД3 – пакет прикладних програм по методам чисельного інтегрування функцій. Файл виконано у вигляді завантажувального програмного модуля для розрахунків розподілів температури по товщині зарядів ПС, температур займання та часів горіння частинок АМС у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів [36, 108].

Алгоритм практичного використання методу. Згідно з розробленим алгоритмом (рис. 5.3) на першому етапі формується вихідна база даних, яку створюють параметри зовнішніх термовпливів (густина теплового потоку q_n , час його дії t , температура нагріву T_0 та тиск P , при яких починається процес горіння зарядів сумішей, яким споряджаються вироби), технологічні параметри зарядів сумішей (природа окиснювача та його коефіцієнт надлишку α у суміші, середній розмір частинок порошку металевого пального d_m та порошку окиснювача d_N), механічні та теплофізичні характеристики зарядів сумішей (геометрична форма та розміри, густина, теплоємність та коефіцієнт теплопровідності), отриманий комплекс математичних та експериментально-статистичних моделей, а також пакети

прикладних програм МЕТОД1 – МЕТОД3, що входять у СПК, для проведення розрахунків в режимах діалогу та реального часу на ПК. На другому етапі вводяться значення T_n (температура поверхні заряду ПС) та T_z (температура займання частинок АМС у продуктах розкладання окиснювача), при перевищенні якої ($T_n > T_z$ – відповідає критичним зовнішнім термічним впливам ($q_n > q_n^*$, $t > t^*$)) передчасне займання та розвиток вибухового горіння зарядів ПС і, з рештою, руйнування піротехнічних виробів. Далі вибираються моделі зовнішніх термовпливів на заряд ПС, за допомогою ППП проводяться розрахунки значень T_n та T_z , потім вони порівнюються між собою і знаходяться критичні значення q_n^* та t^* , при яких вироби піддаються руйнуванню. Окрім цього, проводяться вимірювання у окремих точках заряду температури поверхні T_n та теплового потоку q_n , а також T_z , які зіставляються з результатами розрахунків та визначаються помилки розрахункових методів знаходження критичних параметрів q_n^* та t^* в умовах експлуатації виробів. При виявленні істотних розбіжностей між розрахунковими та експериментальними даними (більше 8...10 %) здійснюється корекція моделей. На третьому етапі, якщо виріб не був виведений з ладу у жорстких умовах експлуатації (перегрів корпусу, передчасне спрацьовування заряду ПС, локальне або повне руйнування), вже у штатних умовах його функціонування здійснюється введення необхідних значень параметрів (τ_z – час згоряння частинок металевого пального, T_z – температура продуктів згоряння, g_k – відносний вміст високотемпературного конденсату в продуктах згоряння, u – швидкість горіння сумішей) та їх граничних значень (τ_z^* , T_z^* , g_k^* , $u_{a_{ВМГ}}^*$ (швидкість горіння суміші на верхній концентраційній межі, перевищення якої призводить до нестійкого, вибухонебезпечного розвитку процесу горіння), $u_{a_{НМГ}}^*$ (швидкість горіння суміші на нижній концентраційній межі, перевищення якої призводить до різкого затухання процесу горіння), які

визначають можливість спалаху та згасання ПС, рівень пожежної небезпеки для оточуючих об'єктів при їх розвинутому горінні, а також області нестійкості горіння, що призводять або до швидкого згасання, або до вибухових режимів горіння. Після цього вибирається модель (математична або експериментально-статистична) та за допомогою відповідних ППП проводиться розрахунок параметрів τ_z , T_z , g_k , u при заданих значеннях керованих параметрів (α , d_m , d_N , T_0 , P), потім величини параметрів, що розраховуються, зіставляються з їх граничними значеннями, тобто перевіряється виконання умов: $\tau_z < \tau_z^*$, $T_z < T_z^*$, $g_k < g_k^*$, $u < u_{\alpha_{ВМГ}}^*$, $u > u_{\alpha_{НМГ}}^*$. При невиконанні вказаних умов проводиться коректування значень керованих параметрів та визначаються критичні діапазони їх зміни: $\alpha < \alpha_{ВМГ}$, $\alpha > \alpha_{НМГ}$, $d_m < d_m^*$ (або $d_m > d_m^*$), $d_N < d_N^*$ (або $d_N > d_N^*$), $T_0 > T_0^*$ (або $T_0 < T_0^*$), $P > P^*$ (або $P < P^*$). Далі проводяться вибіркові вимірювання часу горіння, температури горіння та швидкості горіння, які зіставляються з їх розрахунковими значеннями, і визначаються похибки розрахункових методів знаходження критичних діапазонів зміни керованих параметрів. За наявності значних розбіжностей між результатами розрахунків та експериментальними даними (більше 10...12 %) виконується корекція моделей.



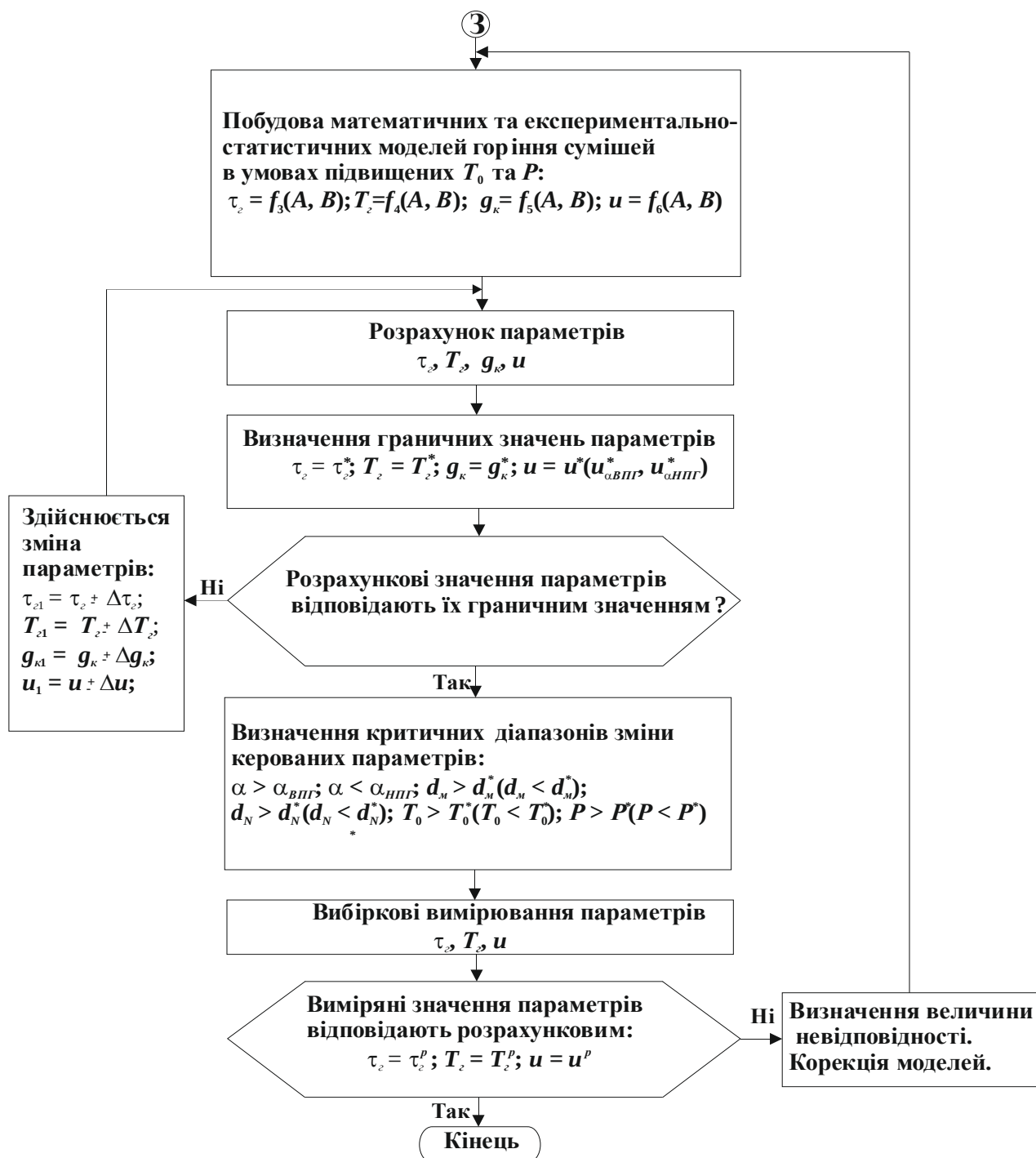


Рисунок 5.6. Алгоритм визначення умов підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів, якими споряджаються багато серійних виробів загальнопромислового та спеціального призначення [36, 108] при їх експлуатації з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій: A – параметри

зовнішніх термовпливів; B – керовані технологічні параметри сумішей; C – механічні, теплофізичні та фізико-хімічні властивості зарядів ПС.

На завершення слід відмітити, що розроблений науково обґрунтований метод на практиці дозволяє при розробці піротехнічних виробів на основі ПС у автоматизованому режимі формувати базу даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термічних дій, перевищення яких викликає їх передчасне займання аж до вибухонебезпечного розвитку горіння, а також критичним діапазоном зміни технологічних параметрів, перевищення яких може суттєво прискорити вказані вище процеси займання та горіння, що призводить до вибухонебезпечного руйнування виробів та виникнення різних чинників пожежі.

5.1.1. Використання методу на підприємствах для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки виробів в умовах зовнішніх термічних дій

Для запобігання займання та подальшого пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів на основі ПС в умовах зовнішньої термічної дії (наприклад, при виникненні пожежі у складських приміщеннях, де зберігаються вироби, при їх транспортуванні тощо) необхідне запобігання утворення у горючому середовищі осередків екзотермічного окиснення частинок АМС в продуктах розкладання нітратновмісного окиснювача, що забезпечується максимально можливим застосуванням порошків АМС у зарядах ПС зі зниженою горючістю, яка досягається шляхом варіювання їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, їх коефіцієнта ущільнення, розмірів їх заряду (діаметра, висоти, геометричної форми тощо)) (згідно ДСТУ 12.1.004-91 Пожежна безпека. Загальні вимоги. п. 2. Вимоги до

способів забезпечення пожежної безпеки). Для кількісної оцінки рівня забезпечення пожежної безпеки виробів в умовах зовнішньої термічної дії (див. ДСТУ 12.1.004-91 п. 3. Розрахунок вірогідності появи джерела запалювання (ініціювання горіння та вибуху)) використовується методика розрахунку вірогідності Q появи джерела запалювання в одному піротехнічному виробі, що ініціює процес передчасного виникнення горіння заряду ПС виробу. При цьому враховується, що при зберіганні або транспортуванні піротехнічних виробів заздалегідь неможливо передбачити конкретні умови, при яких можуть виникнути зовнішні дії на поверхню цих виробів, які можуть призводити до появи у заряді ПС осередків екзотермічного окислення частинок АМС в продуктах розкладання окиснювача, що призводять до спалахування та ініціювання зарядів сумішей та, в кінцевому підсумку, до пожежонебезпечного руйнування виробів. Тому згідно з ДСТУ 12.1.004-91 (див. п. 3, формула (67)) для розрахунку Q використовується наступний вираз

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

де t – час зберігання (транспортування) піротехнічного виробу на протязі аналізованого періоду часу, ч; $t^* = 3,03 \cdot 10^4 \cdot N_0^{1,2}$ – середній час зберігання (транспортування) до появи (ініціювання) джерела запалювання, ч; N_0 – мінімальна енергія запалювання ПС (утворення осередків екзотермічного окислення), Дж. Величина N_0 визначається як мінімальна енергія, яка необхідна для нагріву об'єму реакційної зони к-фази заряду ПС від початкової температури (T_0 , К) до температури займання частинок АМС у продуктах розкладання окиснювача (T_z , К) в умовах зовнішньої термодії (див. розділ 3.4):

$$N_0 = \rho_c \cdot c_c \cdot \Theta_c \cdot (T_z - T_0), \quad (5.2)$$

де ρ_c , c_c – густина (кг/м^3) та питома теплоємність ($\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$) ПС; Θ_c – об'єм реакційної зони к-фази ПС, в межах якої відбувається повне термічне розкладання окиснювача, окислення та спалахування частинок АМС, м^3 .

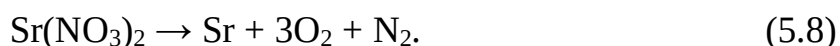
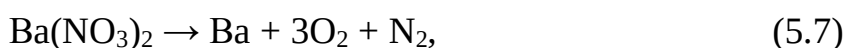
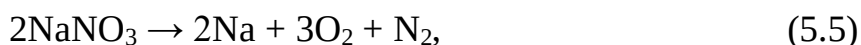
При цьому враховуючи, що заряд має діаметр D та висоту H , а товщина реакційної зони к-фази складає μ_{pz} (див. розділ 3) в першому наближенні можна вважати:

$$\Theta_c \approx 0,5 \cdot \pi \cdot D \cdot H \cdot \mu_{pz}. \quad (5.3)$$

Підставляючи (5.3) у (5.2), отримуємо

$$N_0 \approx \rho_c \cdot c_c \cdot 0,5 \cdot \pi \cdot D \cdot H \cdot \mu_{pz} \cdot (T_3 - T_0). \quad (5.4)$$

Для знаходження T_3 скористаємося результатами, отриманими вище (див. розділи 1, 4). При температурах, що відповідають реакційній зоні к-фази розглядувані окиснювачі розкладаються згідно з реакціями



Враховуючи молекулярні маси хімічних елементів, що входять у (5.5) – (5.8) ($\mu_{\text{NaNO}_3} = 85$, $\mu_{\text{Na}} = 23$, $\mu_{\text{K}} = 39$, $\mu_{\text{N}_2} = 28$, $\mu_{\text{O}_2} = 32$, $\mu_{\text{Ba}} = 137$, $\mu_{\text{Sr}} = 88$), отримуємо для відносного масового вмісту O_2 в продуктах розкладання окиснювачів: $C_{\text{O}_2} \approx 0,56$ (суміш АМС + NaNO_3); $C_{\text{O}_2} \approx 0,48$ (суміш АМС + KNO_3); $C_{\text{O}_2} \approx 0,37$ (суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); $C_{\text{O}_2} \approx 0,45$ (суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). Враховуючи також, що розглядається початковий період займання частинок АМС, тобто зовнішній тиск вважається нормальним ($P = 10^5$ Па), згідно з отриманими експериментальними даними (див. розділ 4), отримуємо залежності $T_3(d_m)$, які представлено на рис. 5.7, 5.8. З отриманих результатів випливає, що для досліджених діапазонів зміни середніх розмірів частинок порошку АМС ($d_m = 35,8 \dots 385$ мкм) збільшення d_m

призводить до зменшення T_z : для суміші АМС + NaNO_3 – у 2,1 разу; для суміші АМС + KNO_3 – у 1,9 разу; для суміші АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,5 разу; для суміші АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,7 разу. Фізичний зміст отриманих результатів полягає у тому, що зі збільшенням d_m значно зростає площа поверхні ($\sim d_m^2$), на якій відбуваються гетерогенні екзотермічні реакції окислення, що призводить до більш швидкого прогріву частинок та їх займання вже при більш низьких T_z . Крім цього, заміна нітратовмісного окиснювача на окиснювач, у продуктах термічного розкладання якого вміст кисню зменшується (наприклад, при заміні NaNO_3 на $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ значення C_{O_2} зменшуються у 1,8 разу) призводить до збільшення T_z у 1,5 разу.

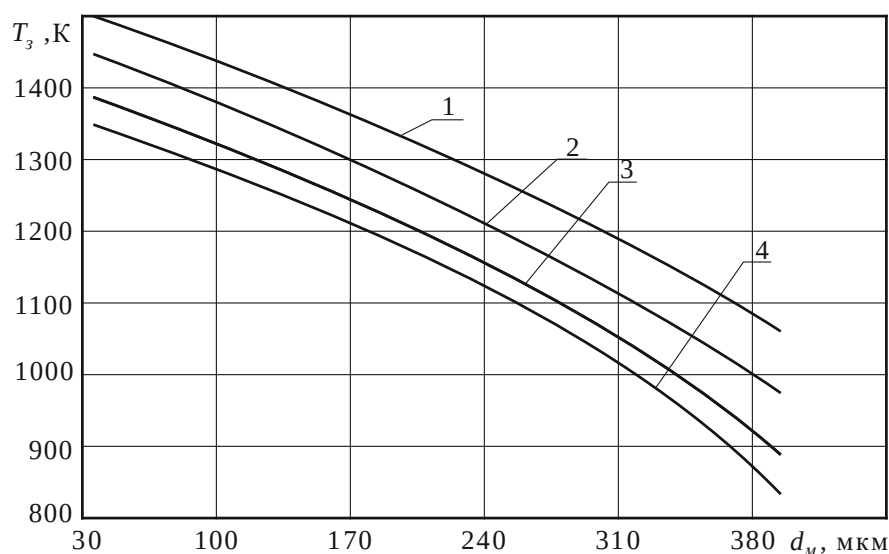


Рисунок 5.7. Залежності температури займання частинок порошку АМС у продуктах розкладання окиснювача від середніх розмірів ($P = 10^5$ Па): 1 – суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{O_2} = 0,37$); 2 – суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($C_{O_2} = 0,45$); 3 – суміш АМС + KNO_3 ($C_{O_2} = 0,48$); 4 – суміш АМС + NaNO_3 ($C_{O_2} = 0,56$).

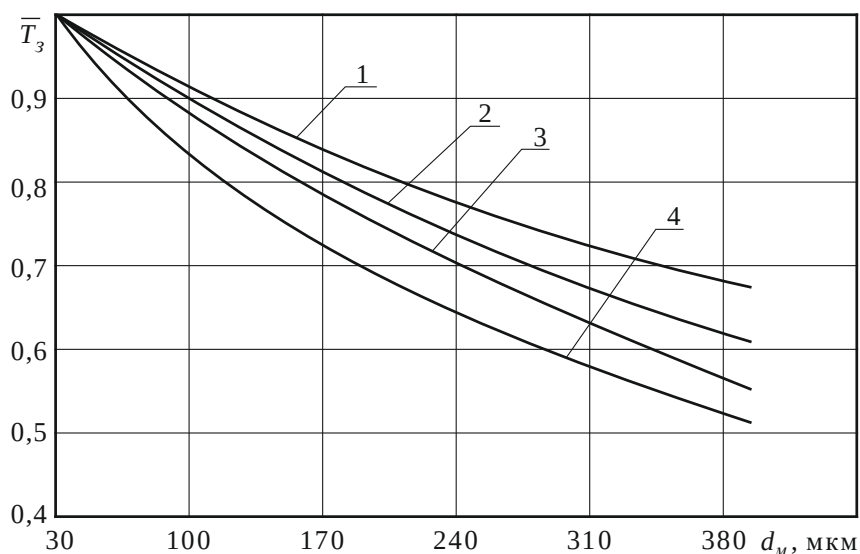


Рисунок 5.8. Залежність відносної температури займання частинок порошку АМС у продуктах розкладання окиснювача $\bar{T}_3$ ($\bar{T}_3 = \frac{T_3}{(T_3)_{d_{min}}}$, де $(T_3)_{d_{min}}$ – значення T_3 при мінімальному значенні $d_{min} = 38,5$ мкм для порошків АМС) від їх середніх розмірів ($P = 10^5$ Па): 1 – суміш АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 2 – суміш АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 3 – суміш АМС + KNO_3 ; 4 – суміш АМС + NaNO_3 .

Таким чином, використання дрібнодисперсних порошків АМС та нітратовмісного окиснювача з низьким вмістом кисню у його продуктах розкладання на стадії виготовлення зарядів ПС дозволить збільшити як температуру їх займання, так й час затримки процесу займання (час індукції) в умовах зовнішнього нагріву у 1,7...2,3 разу, тобто зменшити передчасне ініціювання зарядів ПС в умовах зовнішньої термодії і, тим самим, підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів на їх основі.

Тепер, на основі отриманих результатів, зробимо кількісну оцінку вірогідності Q ініціювання заряду ПС при термічній дії, тобто й вірогідність пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів у цих умовах. Розраховуючи за формулами (5.1) – (5.4) на прикладі чотирьох стехіометричних ($\alpha = 1,0$) зарядів ПС, виготовлених по прийнятій у піротехніці технології (див. розділ 2), що є основою серійних

багатокомпонентних піротехнічних виробів (табл. 5.1), з врахуванням відомих даних: $T_0 = 300 \text{ K}$; $P = 10^5 \text{ Па}$; $H = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $D = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$; $\mu_{pz} = 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ м}$; $t = 8,76 \cdot 10^3 \text{ год}$ (див. розділи 2 – 4), отримуємо, що вірогідність Q зі збільшенням d_m суттєво збільшується (рис. 5.9): для виробу з зарядом ПС на основі АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – у 2,5 разу; для виробу з зарядом ПС на основі АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – у 1,9 разу; для виробу з зарядом ПС на основі АМС + KNO_3 – у 1,7 разу; для виробу з зарядом ПС на основі АМС + NaNO_3 – у 1,4 разу.

Таким чином, шляхом зміни дисперсності порошку АМС, що використовуються в зарядах ПС, можна підвищити їх пожежну безпеку в умовах зовнішньої термічної дії більше, ніж у 1,4...2,5 рази. Крім цього, замінюючи один нітратовмісний окиснювач на інший, що містить менше вільного кисню (наприклад, заміна NaNO_3 на $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), також можна підвищити пожежну безпеку піротехнічних виробів у 1,7...2,3 разу.

Вказаний метод знайшов практичне використання та впровадження на підприємствах та в організаціях України (акти впровадження) у вигляді технологічних рекомендацій, що дозволило на стадії виготовлення зарядів ПС шляхом оптимізації їх технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів, природи нітратовмісного окиснювача) знизити вірогідність виникнення пожежонебезпечних руйнувань піротехнічних виробів при зберіганні, транспортуванні та застосуванні з рахуванням зовнішніх термічних дій у 1,5...2,5 разу.

Отримані результати також знайшли застосування в освітньому процесі (акт впровадження): при здійсненні підготовки фахівців для ДСНС за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього ступеня «бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Техногенна безпека об'єктів», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками», «Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна безпека

об'єктів підвищеної небезпеки» в Черкаському інституті пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України.

Таблиця 5.1

Перелік серійних піротехнічних виробів, на прикладі яких апробувалась методика розрахунку вірогідності Q згідно з ДСТУ 12.1.004-91 [36, 108]

№ п/п	Призначення	Склад заряду ПС ($\alpha = 1,0$)	Рецептура основного заряду багатокомпонентної суміші	Відносний масовий вміст компонентів у суміші
1	Сигнальні патрони	АМС + NaNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Mg C_6Cl_6 CuO Гильсонит Нафта KClO_4	45,0 26,0 7,0 2,0 2,0 2,0 16,0
2	Освітлювальні снаряди	АМС + KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Al-пудра Al-порошок Касторове масло Сірка	76,0 10,0 8,0 2,0 4,0
3	Фотоосвітлювальні авіабомби	АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ KClO_4 Al-пудра	30,0 30,0 40,0
4	Піротехнічні ГЧ-снаряди (ПЧС W111 А та В) для створення хибних теплових цілей	АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	NaNO_3 Mg Нафталін	60,0 32,0 8,0

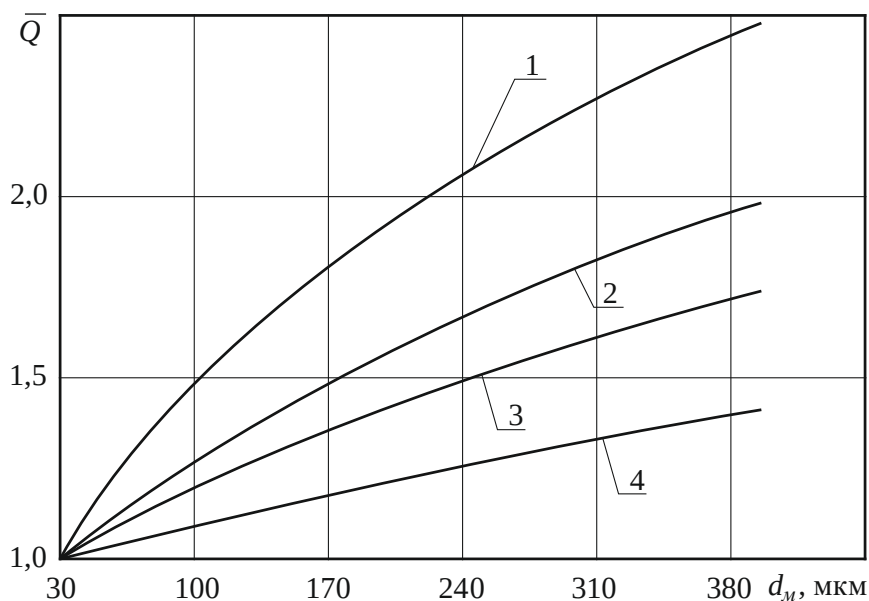


Рисунок 5.9. Залежність відносної вірогідності $\bar{Q}$ ($\bar{Q} = \frac{Q}{Q|_{d_m=d_{min}}}$, де $Q|_{d_m=d_{min}}$ – значення вірогідності для мінімального розміру частинок АМС ($d_m = d_{min} = 38,5$ мкм), використовуваних у піротехнічному виробництві (див. розділ 2)) пожежонебезпечного руйнування піротехнічних виробів при зовнішній термічній дії від дисперсності порошку АМС у зарядах ПС: 1 – виріб з зарядом ПС на основі АМС + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 2 – виріб з зарядом ПС на основі АМС + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 3 – виріб з зарядом ПС на основі АМС + KNO_3 ; 4 – виріб з зарядом ПС на основі АМС + NaNO_3 (див. табл. 5.1).

Висновки до розділу 5

1. Сформовано спеціалізований програмний комплекс з 3 пакетів прикладних програм, у складі яких входять стандартні програмні модулі по сучасним чисельним методам, які орієнтовані на комп'ютерне забезпечення, що дозволяє у режимі діалогу та реального часу вирішувати типові задачі пожежної безпеки різних піротехнічних нітратно-металевих сумішей (нелінійної теплопровідності та дифузії, термодинаміки, хімічної кінетики, математичної обробки експериментальних даних тощо).

2. Вперше розроблено науково обґрунтований метод, що базується на отриманих математичних, експериментально-статистичних моделях та спеціалізованому програмному забезпеченні у вигляді пакетів прикладних програм, який дозволяє у режимах діалогу та реального часу формувати необхідну для практичного використання базу даних по критичним діапазонам зміни параметрів зовнішніх термодій на заряди ПС та керованих технологічних параметрів, перевищення яких призводить до пожежонебезпечних руйнувань виробів.

3. Результати роботи знайшли практичне використання в організаціях та на підприємствах України у вигляді технологічних рекомендацій, що дозволяють підвищувати пожежну безпеку ПС виробів (освітлювальних, сигнальних патронів та снарядів, фотоосвітлювальних авіабомб, піротехнічних ІЧ-снарядів (ППЧС W111 А та В) для створення хибних теплових цілей тощо) в умовах зовнішніх термічних дій у 1,5...2,5 разу. Окремі результати роботи використовуються при організації освітнього процесу у ВНЗ України (Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України).

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі наведено узагальнення та практичне рішення актуальної науково-прикладної задачі, яка полягає у розвитку наукових основ підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі ущільнених сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів шляхом встановлення основних закономірностей процесів їх нагріву, загоряння та розвитку горіння як основи для попередження виникнення пожеж у випадку зовнішніх термічних дій.

Основні наукові та практичні результати роботи зводяться до наступного.

1. На основі проведеного аналізу процесів зовнішніх термічних дій на загальнопромислові піротехнічні вироби з спалахувачами у вигляді ущільнених сумішей з порошків металевих пальних з нітратовмісними окиснювачами при зберіганні, транспортуванні та застосуванні встановлено причини передчасного спрацьовування основних зарядів виробів з подальшим їх пожежонебезпечним руйнуванням та сформульовано шляхи їх подолання.
2. Розроблено математичні моделі зовнішнього нагріву зарядів піротехнічних спалахувачів шляхом врахування різної геометричної форми (плоскі та циліндричні шари), а також температурних залежностей теплофізичних властивостей сумішей (об'ємної теплоємності $C_V(T)$, коефіцієнта теплопровідності $\lambda(T)$), які дозволяють більш точно визначати (відносну похибку знижено до 5...7 % замість 10...12 % у існуючих моделей) визначати критичні значення теплових потоків та тривалостей їх впливу, попереджаючи передчасне спрацьовування спалахувачів та пожежонебезпечне руйнування виробів.
3. За допомогою термодинамічних методів отримано нові дані про залежності температури та складу продуктів згоряння від співвідношення

компонентів та зовнішнього тиску: температура продуктів згоряння має максимальне значення $T_{\text{max}} = 2711...4532$ К при коефіцієнтах надлишку окиснювача $\alpha = 0,98...1,02$; збільшення зовнішнього тиску P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення T_z у $1,4...1,5$ разу; вміст високотемпературного конденсату у продуктах згоряння повністю визначається значеннями α та P , зокрема, для стехіометричних сумішей збільшення P до 10^7 Па призводить до зростання вмісту конденсату g_k у $1,5...4,6$ разу. Ці методи дозволяють шляхом контролю технологічних параметрів сумішей впливати на значення T_z та g_k , забезпечуючи, з одного боку, безвідмовність спрацьовуванню виробів у штатних умовах, а, з іншого боку, зниження пожежної небезпеки виробів при вимушених термічних впливах.

4. Уточнено математичну модель горіння двокомпонентних ущільнених сумішей з порошків АМС та нітратовмісних окиснювачів в умовах зовнішніх термічних впливів шляхом використання нових кінетичних характеристик процесів термічного розкладання окиснювача, займання та горіння частинок металевго пального у продуктах розкладання, а також даних термодинамічних розрахунків температури продуктів згоряння сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату, що дозволяє більш точно (відносну похибку знижено з $10...15$ % до $6...8$ % у існуючих моделях) розраховувати залежності швидкості горіння сумішей від підвищених температур нагріву та зовнішніх тисків для різних значень технологічних параметрів (співвідношення та дисперсності компонентів) та визначати її критичні значення в цих умовах, перевищення яких призводить до прискорення процесу горіння сумішей та пожежовибухонебезпечного руйнування виробів.

5. Получено нові експериментальні дані та розроблено кінетичні рівняння процесів термічного розкладання окиснювачів у сумішах з порошками АМС, а також експериментально-статистичні моделі для визначення

залежностей температури займання частинок металу T_z та часу їх згорання τ_z у продуктах розкладання окиснювачів від їх середнього розміру d_m , відносного вмісту кисню C_{O_2} та зовнішнього тиску P . Встановлено, що збільшення d_m від 35,8 мкм до 385 мкм, C_{O_2} від 0,2 до 0,8 та зменшення P від 10^7 Па до 10^5 Па призводить до зменшення T_z у 2...2,5 разу; зменшення d_m від 385 мкм до 35,8 мкм, збільшення C_{O_2} від 0,2 до 0,8 та P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до зменшення τ_z у 1,5...3 рази. Розроблені моделі дозволяють з відносною похибкою 4...6 % визначати критичні значення технологічних параметрів зарядів сумішей в умовах підвищених температур нагріву (до 800 К) та зовнішніх тисків (до 10^7 Па), перевищення яких призводить до передчасного займання частинок АМС, вибухонебезпечного розвитку їх горіння та руйнування піротехнічних виробів.

6. Отримано нові експериментальні дані та розроблено експериментально-статистичні моделі для визначення закономірностей впливу підвищених температур нагріву T_0 та зовнішніх тисків P на швидкість розвитку процесу горіння сумішей для різних діапазонів зміни коефіцієнта надлишку окиснювача α та середнього розміру частинок d_m порошку АМС: збільшення T_0 від 300 К до 800 К та P від 10^5 Па до 10^7 Па призводить до збільшення швидкості горіння сумішей у 1,5...2 рази, при цьому збільшення α від 0,6 до 4,0, d_m від 35,8 мкм до 385 мкм та d_N від 50 мкм до 140 мкм (тільки для $\alpha = 0,50...0,65$) – зменшують її значення у 1,4...3,7 разу. Розроблені моделі дозволяють з відносною похибкою 3...5 % дозволяють встановити критичні діапазони зміни технологічних параметрів (α , d_m , d_N), перевищення яких призводить до різкого прискорення горіння в умовах підвищених T_0 та P , що призводить до вимушеного пожежонебезпечного спрацьовування виробів.

7. На базі отриманих математичних та експериментально-статистичних моделей, а також стандартного програмного забезпечення розроблено

науково-обґрунтований метод формування бази даних по критичним значенням параметрів зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів ПС, перевищення яких призводить до передчасного вибухонебезпечного їх спрацьовування та пожежонебезпечного руйнування виробів. Вказані результати знайшли практичне використання та впровадження в організаціях та на підприємствах України у вигляді технологічних рекомендацій, що дозволило на стадії виготовлення зарядів ПС шляхом оптимізації їх технологічних параметрів збільшити температуру та час затримки їх займання у 1,7...2,3 рази, знизити вірогідність пожежовибухонебезпечних руйнувань виробів при зберіганні та транспортуванні у 1,5...2,5 разу. Також окремі результати дисертаційної роботи використовуються в освітньому процесі при викладанні технічних дисциплін при підготовки здобувачів вищої освіти за спеціальністю 261 «Пожежна безпека».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика. – М.: Наука, 1969. – 824 с.
2. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1969. – 295 с.
3. Алемасов В. Е. Расчет состава гетерогенной смеси с учетом ионизации конденсированной фазы / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегаллин, А. С. Черенков // Труды КАИ, 1971. – вып. 133. – с. 15 – 19.
4. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
5. Антонов А. В. Методи випробувань вогнегасних порошків з визначення їх вогнегасної здатності за класом пожежі / А. В. Антонов, І. Г. Стилик // Вісник УкрНДІПБ, 2013. – № 2 (28). – с. 242 – 248.
6. Архипов В. А. О возможности снижения содержания аэрозольных частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив / В. А. Архипов, Е. А. Козлов, Л. А. Савельева и др. // Оптика атмосферы и океана, 2005. – т. 18. – № 5 – 6. – с. 517 – 519.
7. Архипов В. А. Нестационарное горение нанокомпозитов / В. А. Архипов, А. Г. Коротких // Фундаментальные основы баллистического проектирования. Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции. Т. 1. – СПбт: БГТУ, 2008. – с. 94 – 97.
8. Архипов В. А. Влияние ультрадисперсного алюминия на горение смесевых твердых топлив при субатмосферных давлениях / В. А. Архипов, М. В. Горбенко, Т. И. Горбенко, Л. А. Савельева // Физика горения и взрыва, 2009. – № 1. – с. 47 – 55.
9. Архипов В. А. К расчету нестационарной скорости горения в рамках феноменологической теории / В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, А. П.

- Березиков, А. Г. Коротких // Известия вузов. Физика, 2009. – т. 52. – № 7/2. – с. 7 – 10.
10. Архипов В. А. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем / В. А. Архипов, С. С. Бондарчук, А. Г. Коротких, В. Т. Кузнецов, А. А. Громов, С. А. Волков, Н. А. Ревягин // Физика горения и взрыва, 2012. – № 5. – с. 148 – 159.
 11. Бабук В. А. Моделирование дисперсности агломератов при горении алюминизированных твердых топлив / В. А. Бабук, И. Н. Долотказин, В. В. Свиридова // Физика горения и взрыва, 2003. – № 2.
 12. Бабук В. А. Свойства поверхностного слоя и закономерности горения металлизированных твердых топлив // Физика горения и взрыва, 2009. – № 4. – с. 156 – 165.
 13. Баланюк В. М. Застосування газоаерозольно-порошкових вогнегасних сумішей для захисту від запалювальних сумішей / В. М. Баланюк, Н. М. Козяр, О. І. Гарасим'юк // ScienceRise, 2016. – т. 5. – № 2 (22). – с. 10 – 14.
 14. Баратов А. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. – М.: Химия, 1990. – 495 с.
 15. Бахвалов Н. С. Численные методы / Н. С. Бахвалов, Н. П. Жидков, Г. М. Кобелько– М.: Наука, 1987. – 598 с.
 16. Бахман Н. Н. Горение гетерогенных конденсированных систем / Н. Н.Бахман, А. Ф. Беляев. – М.: Наука, 1967. – 266 с.
 17. Бекстед М. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) / М. В. Бекстед, У. Лианг, К. В. Паддупаккам // Физика горения и взрыва, 2005. – № 6. – с. 15 – 33.
 18. Бекстед М. В. Анализ данных по временам горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва, 2005. – № 5. – с. 17 – 26.

19. Бекстед М. В. Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива // Физика горения и взрыва, 2006. – № 6. – с. 4 – 24.
20. Беляев А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. – М.: Наука, 1968. – 254 с.
21. Беляев Н. М. Методы теории теплопроводности / Н. М. Беляев, А. А. Рядно. – М.: Высшая школа, 1982. – 328 с.
22. Богуслаев В. А. Авиационно-космические материалы и технологии: справочник / В. А. Богуслаев, А. Я. Качан, Н. Е. Калинина и др. – Запорожье: ОАО “Мотор Сич”, 2009. – 351 с.
23. Болобов В. И. Механизм возгорания металлов при разрушении / В. И. Болобов, Н. А. Подлевских // Физика горения и взрыва, 2007. – № 4. – с. 39 – 48.
24. Борейшо А. С. Квазистационарное горение частицы алюминия в сложной газовой смеси / А. С. Борейшо, А. В. Иващенко, Г. Г. Шелухин // Тезисы доклада на IV Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву. – Черногловка, 1974. – с. 71 – 71.
25. Брауэр К. О. Пиротехнические устройства для космических аппаратов // Вопросы ракетной техники, 1969. – вып. 10. – с. 47 – 61.
26. Вадченко С. Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы // Физика горения и взрыва, 2001. – № 2. – с. 42 – 50.
27. Варшавский Г. А. Воспламенение капли топлива / Г. А. Варшавский, Д. В. Федосеев, А. Д. Франк-Каменецкий // Физика аэродисперсных систем, 1968. – № 5. – с. 91 – 95.
28. Васильев А. А. Оценка зависимости скорости пламени от давления и температуры // Физика горения и взрыва, 2011. – № 5. – с. 13 – 17.
29. Ващенко В. А. Физико-химические свойства нитрата натрия / В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров, Л. С. Тахтамышева, Е. И. Попов // Труды ИТМО АН БССР, 1973. – т. 10. – № 11. – с. 23 – 25.

30. Ващенко В. А. Разложение нитрата натрия. Препринт / В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров, Ю. В. Фролов, Л. С. Тахтамышева. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1974. – 21 с.
31. Ващенко В. А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами. Монография. – М.: Деп. в ВИНТИ 07.08.96, № 62 – хп 96. – 408 с.
32. Ващенко В. А. Горение конденсированных систем металл + окислитель при повышенных температурах нагрева / В. А. Ващенко, П. И. Заика, С. И. Стащенко, Ю. И. Кикоть // Труды XV международной научно-практической конференции “Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков”. – М.: ВНИИ ПО, 1999. – с. 61 – 63.
33. Ващенко В. А. Термодинамические основы прогнозирования пределов горения металлизированных конденсированных систем / В. А. Ващенко, П. И. Заика, Д. М. Краснов, С. И. Стащенко, Ю. И. Кикоть // Вісник Сумського державного університету, 1999. – № 2 (13). – с. 89 – 98.
34. Ващенко В. А. Основні властивості компонентів системи магній + нітрат натрію в умовах горіння. Навчальний посібник / Під ред. д. т. н., проф. В. А. Ващенко / В. А. Ващенко, П. І. Заїка, С. І. Стащенко, І. В. Яценко. – Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля МВС України, 2003. – 189 с.
35. Ващенко В. А. Тепловые процессы при электронной обработке оптических материалов и эксплуатации изделий на их основе. Монография / В. А. Ващенко, Д. И. Котельников, Ю. Г. Лега, Д. М. Краснов, И. В. Яценко, О. В. Кириченко. – К.: Наукова думка, 2006. – 368 с.
36. Ващенко В. А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем / В. А. Ващенко, О. В. Кириченко, Ю. Г. Лега, П. И. Заика, И. В. Яценко, В. В. Цыбулин. – К.: Наукова думка, 2008 – 745 с.

37. Ващенко В. А. Комплекс испытательных установок, моделирующих реальные условия применения пиротехнических нитратосодержащих изделий / В. А. Ващенко, О. В. Кириченко, В. Д. Акиншин, В. В. Цыбулин, И. В. Яценко // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2009. – № 1(19). – с. 127 – 137.
38. Вибухи на складах боєприпасів в Україні. Історія катастроф / URL: <https://gordonua.com/ukr/publications/vibuhi-na-skladah-bojepripasiv-v-ukrajini-istorija-katastrof-179716.html>.
39. Виленкин С. Я. Статистическая обработка результатов исследования случайных величин. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.
40. Вогман Л. П. Нормирование пожарной опасности фейерверочных пиротехнических изделий бытового назначения / Л. П. Вогман, О. В. Сотников // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 2. – с. 3 – 11.
41. Вогман Л. П. Требования пожарной безопасности к пиротехническим изделиям бытового назначения / Л. П. Вогман, В. В. Лепесий // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 4. – с. 51 – 57.
42. Вогман Л. П. Разработка рекомендаций по обеспечению пожарной безопасности фейерверочных пиротехнических изделий / Л. П. Вогман, В. А. Зуйков, В. Е. Татаров, В. В. Лепесий // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – № 3. – с. 24 – 41.
43. Волков Е. Б. Ракетные двигатели на комбинированом топливе / Е. Б. Волков, Г. Ю. Мазинг, Ю. Н. Шишкин– М.: Машиностроение, 1973. – 334 с.
44. Волков Е. Б. Статика и динамика ракетных двигательных установок / Е. Б. Волков, Т. А. Сырицын, Г. Ю. Мазинг. – М.: Машиностроение, 1978. – 320 с.
45. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / Пер. с англ., под ред. И. В. Тишунина. – М.: Мир, 1970. – 400 с.

46. Глотов О. Г. Воспламенение, горение и агломерация капсулированных частиц алюминия в составе смесового твердого топлива. 2. Экспериментальные исследования агломерации / О. Г. Глотов, Д. А. Ягодников, В. С. Воробьев, В. Е. Зарко, В. Н. Симоненко // Физика горения и взрыва, 2007. – № 3. – с. 83 – 97.
47. Глотов О. Г. Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. 1. Экспериментальный подход / О. Г. Глотов, В. А. Жуков // Физика горения и взрыва, 2008. – № 6. – с. 52 – 60.
48. Глотов О. Г. Эволюция 100-микронных алюминиевых агломератов и изначально сплошных алюминиевых частиц в пламени модельного твердого топлива. 2. Результаты / О. Г. Глотов, В. А. Жуков // Физика горения и взрыва, 2008. – № 6. – с. 61 – 71.
49. Глотов О. Г. Трехмерное моделирование структуры и процесса горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва, 2010. – № 6. – с. 130 – 134.
50. Глушков В. Е. Тепловое воспламенение частиц металлов / В. Е. Глушков, А. Т. Гранник, В. А. Федосеев, О. М. Тодес // Физика аэродисперсных систем, 1974. – № 10. – с. 55 – 61.
51. ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
52. ГОСТ 12.1.044 – 89 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов.
53. Громов А. А. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия / А. А. Громов, А. П. Ильин, У. Фозе-Бат, У. Тайпель // Физика горения и взрыва, 2006. – № 2. – с. 61 – 69.
54. Гуревич М. А. Расчет скорости горения металлической частицы с учетом конденсации окисла / М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов //

- Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – М: Наука, 1972. – с. 175 – 181.
55. Гуревич М. А. Квазистационарные схемы расчета скорости горения металлической частицы / М. А. Гуревич, Л. С. Рыбина // II Всесоюзная конференция по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. – Одесса: ОГУ, 1972. – с. 29.
 56. Гуревич М. А. К расчету скорости парофазного диффузионного горения металлической частицы / М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, Л. С. Рыбина // Физика горения и взрыва, 1974. – № 3. – с. 363 – 372.
 57. Гусаченко Л. К. Анализ моделей горения энергетических веществ с полностью газообразными продуктами реакции / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко // Физика горения и взрыва, 2005. – № 1. – с. 24 – 40.
 58. Гусаченко Л. К. Анализ нестационарных моделей горения твердых топлив (обзор) / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко // Физика горения и взрыва, 2008. – № 1. – с. 35 – 48.
 59. Демидович В. П. Основы вычислительной математики / В. П. Демидович, И. А. Марон. – М.: Наука, 1970. – 664 с.
 60. Джараман К. Накопление наноразмерного алюминия при горении твердотопливных композиций / К. Джараман, С. Р. Чакраворти, Р. Сарати // Физика горения и взрыва, 2010. – № 1. – с. 26 – 35.
 61. Діброва О. С. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей / О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, О. В. Кириченко // Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”, 24 – 25.10.2019, Черкаси. – с. 48 – 49.
 62. Діброва О. С. Підвищення пожежної безпеки піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О. С. Діброва, О. В. Кириченко, Р. Б. Мотрічук, В. А. Ващенко // International Scientific Journal “Intenauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5799.

63. Діброва О. С. Закономірності впливу технологічних параметрів на пожежну безпеку піротехнічних нітратно-титанових сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О. С. Діброва, О. В. Кириченко, Р. Б. Мотрічук, В. А. Ващенко // International Scientific Journal “Intenauka” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. – № 5/5798.
64. Диброва А. С. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих / А. С. Диброва, Р. Б. Мотричук, О. В. Кириченко // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сб. материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых, 8 – 9 апреля 2020, Минск. – с. 50 – 52.
65. Дирина Х. Настоящее и будущее магниевых сплавов в нашей цивилизации / Х. Дирина, П. Майер, Д. Фехнер, Я. Болен, К. У. Кайнер // Литейное производство, 2006. – № 1. – с. 4 – 7.
66. ДСТУ 4105 – 2002. Вироби піротехнічні побутові. Загальні вимоги безпеки. Затверджено наказом Держстандарту України від 12. 06.2002 р., № 356.
67. Звіт про науково-дослідну роботу Провести дослідження тенденцій і закономірностей динаміки основних показників статистики пожеж в Україні за територіальним принципом. – К.: УкрНДІЦЗ, 2018. – 756 с.
68. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов / Есин О. А., Гельд П. В. – М.: Металлургия, 1966. – 378 с.
69. Зажигаев Л. С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л. С. Зажигаев, А. А. Китьян, Ю. И. Романиков. – М.: Атомиздат, 1978. – 232 с.
70. Зарко В. Е. Проблемы исследования механизма горения высокоэнергетических материалов // Физика горения и взрыва, 1998. – № 6. – с. 111 – 112.

71. ДСТУ 8828:2019 Пожежна безпека. Загальні положення. Чинний від 2020–01–01. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 132 с.
72. Зверев В. Г. Тепловая защита многослойных контейнеров от воздействия пожаров / В. Г. Зверев, В. А. Назаренко, А. Ф. Цимбалюк // Журнал физической химии, 2008. – т. 46. – № 2. – с. 283 – 290.
73. Зельдович Я. Б. Теория нестационарного горения пороха / Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. – М.: Наука, 1975. – 131 с.
74. Зельдович Я. Б. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 221 с.
75. Злобинский Б. М. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов / Б. М. Злобинский, В. Г. Иоффе, В. Б. Злобинский. – М.: Metallurgy, 1972.
76. Золотко А. Н. Воспламенение и горение газовзвесей / А. Н. Золотко, Я. И. Вовчук, В. Г. Шевчук // Физика горения и взрыва, 2005. – № 6. – с. 3 – 14.
77. Золотко А. Н. Гетерогенное воспламенение одиночной частицы с параллельными химическими реакциями на ее поверхности / А. Н. Золотко, Н. А. Ушакова, М. В. Демирова // Физика аэродисперсных систем, 2010. – вып. 47. – с. 91 – 100.
78. Ивлева Т. Л. Математическое моделирование трехмерных спиновых режимов безгазового горения / Т. Л. Ивлева, А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва, 2002. – т. 38. – № 1. – с. 47 – 54.
79. Ильин А. П. Характеристики горения в воздухе агломерированных сверхтонких порошков алюминия / А. П. Ильин, Е. М. Попенко, А. А. Громов, Ю. Ю. Шамина, Д. В. Тихонов // Физика горения и взрыва, 2002. – № 6. – 66 – 70.

80. Ильин А. П. Продукты горения смесей нанопорошков алюминия и вольфрама в воздухе / А. П. Ильин, Л. О. Толбанова // Физика горения и взрыва, 2007. – № 4. – с. 59 – 65.
81. Калинин В. В. Высокотемпературное окисление металлов с учетом теплообмена излучением / В. В. Калинин, С. Г. Орловская, Т. В. Грызунова, Н. Н. Копыт // Физика горения и взрыва, 2002. – № 2. – с. 42 – 48.
82. Калинин В. В. Критические условия гетерогенного воспламенения нагретой частицы магния в холодном воздухе / В. В. Калинин, А. С. Черненко // Физика аэродисперсных систем, 2006. – вып. 43. – с. 82 – 89.
83. Калинин В. В. Особенности взаимовлияния высокотемпературных процессов окисления и испарения частиц летучих металлов / В. В. Калинин, А. С. Черненко, Б. Е. Рачинский // Физика аэродисперсных систем, 2008. – вып. 45. – с. 10 – 19.
84. Калинин В. В. Влияние стефановского течения на характеристики высокотемпературного окисления и самопроизвольного потухания металлических частиц / В. В. Калинин, А. С. Черненко, В. В. Захаров, Рачинский Б. Е. // Физика аэродисперсных систем, 2009. – вып. 46. – с. 101 – 110.
85. Калинин В. В. Зажигание, высокотемпературное окисление и самопроизвольное погасание металлических частиц / В. В. Калинин, А. С. Черненко, С. А. Манюк, В. В. Михалев // Физика аэродисперсных систем, 2011. – вып. 48. – с. 69 – 81.
86. Калиткин Н. Н. Численные методы. – М.: Физматгиз, 1978. – 512 с.
87. Карасевич Ю. К. Функция распределения по размерам частиц окиси при горении алюминия, квазистационарное приближение / Ю. К. Карасевич, С. А. Кожухов, В. С. Посвянский, В. М. Сунн // Теплофизика высоких температур, 2008. – вып. 46. – № 3. – с. 570 – 574.

88. Карпов Н. Е. Критические условия самовоспламенения порошков магния и циркония / Н. Е. Карпов, Е. П. Гончаров, О. А. Кочетов // Физика горения и взрыва, 1986. – № 1(22). – с. 18 – 20.
89. Карташов Э. М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 1985. – 324 с.
90. Кипарисов С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1972. – 385 с.
91. ДСТУ 8829:2019 Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація. Чинний від 2020-01-01. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2019. 146 с.
92. Кириченко О. В. Влияние повышенных температур нагрева и внешних давлений на режимы горения пиротехнических нитратных систем / О. В. Кириченко, П. И. Заика, В. В. Цыбулин, И. В. Яценко, В. А. Ващенко // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2008. – № 3. – с. 172 – 176.
93. Кириченко О. В. Моделирование пожаровзрывоопасных режимов горения нитратных систем при применении пиротехнических изделий / О. В. Кириченко, В. В. Цыбулин, И. В. Яценко, В. А. Ващенко // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2008. – № 4. – с. 35 – 41.
94. Кириченко О. В. Дослідження впливу температури нагріву та зовнішнього тиску на залежності швидкості горіння ПНС від співвідношення компонентів та концентраційні межі горіння // Сб. “Труды Одесского национального политехнического университета”, 2010. – вып. 2(6). – с. 191 – 196.
95. Кириченко О. В. Вибухонебезпечні режими горіння потрійних піротехнічних нітратовмісних систем в умовах зустрічного обдуву потоком повітря та обертання / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, П. І.

- Заїка, В.В. Цибулін // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2010. – № 2. – с. 152 – 158.
96. Кириченко О. В. Вплив підвищених зовнішніх тисків на температуру і склад продуктів згорання піротехнічних нітратно-алюмінієвих сумішей при різних співвідношеннях компонентів / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, П. І. Заїка, В. В. Цибулін, Т. І. Владінова, В. М. Тупицький // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2010. – № 2(22). – с. 87 – 94.
97. Кириченко О. В. Спалахування частинок алюмінію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. Д. Акіньшин, В. В. Цибулін // Пожежна безпека: теорія і практика. Збірник наукових праць. – Черкаси: АПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2011. – № 9. – с. 17 – 25.
98. Кириченко О. В. Високотемпературне окислення магнію в продуктах розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при зовнішніх термовпливах / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, Є. О. Тищенко // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2011. – № 3. – с. 115 – 120.
99. Кириченко О. В. Термодинамічні методи прогнозування пожежонебезпечних властивостей високометалізованих піротехнічних нітратно-металічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів / О. В. Кириченко, В. Д. Акіньшин, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГУ, 2011. – № 30. – с. 104 – 106.
100. Кириченко О. В. Високотемпературне окислення алюмінію в продуктах розкладання окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей в умовах зовнішнього нагріву / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, В. М. Тупицький // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2011. – № 1(24). – с. 47 – 53.

101. Кириченко О. В. Температура продуктов сгорания пиротехнических смесей алюминия с нитратосодержащими окислителями / О. В. Кириченко, В. Д. Акиншин, В. М. Тупицкий, В. А. Ващенко, В. В. Цибулин // Материалы международной межвузовской научно-практической конференции студентов и курсантов “Чрезвычайные ситуации: теория и практика”, 28 апреля 2011 г., г. Гомель. – Гомель: ГУО “ГИИ” МЧС Республики Беларусь, 2011. – с. 77 – 79.
102. Кириченко О. В. Керування базою даних по термодинамічним характеристикам піротехнічних нітратно-металевих сумішей, що визначають їх пожежонебезпечні властивості в умовах зовнішніх впливів / О. В. Кириченко, В. Д. Акіншин, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, В. М. Тупицький // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна безпека – 2011”, 17 листопада 2011 р., м. Харків. – Харків: Національний університет цивільного захисту, 2011. – с. 242 – 243.
103. Кириченко О. В. Спалахування частинок цирконію в продуктах термічного розкладання нітратовмісних окислювачів та органічних речовин піротехнічних сумішей при підвищених температурах нагріву / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, В. М. Тупицький // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2012. – № 1. – с. 124 – 128.
104. Кириченко О. В. Керована база даних по часам згорання частинок металевих палив в продуктах розкладання піротехнічних сумішей / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, В. М. Тупицький // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2012. – № 4. – с. 78 – 83.
105. Кириченко О. В. Вплив температури нагріву на швидкість та вибухонебезпечні режими горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей / О. В. Кириченко, Г. В. Налева // Сб. “Труды Одесского

- национального политехнического университета”, 2012. – вып. 2(39). – с. 143 – 147.
106. Кириченко О. В. Термічне розкладання нітратовмісних окислювачів піротехнічних сумішей в умовах зовнішніх термовпливів // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2012. – № 1(25). – с. 126 – 136.
107. Кириченко О. В. Влияние повышенных температур нагрева и внешних давлений на скорость и пределы горения пиротехнических нитратно-циркониевых смесей // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2012. – № 2(26). – с. 104 – 110.
108. Кириченко О. В. Основи пожежної безпеки піротехнічних нітратовмісних виробів в умовах зовнішніх термовпливів. Монографія / О. В. Кириченко, П. С. Пашковський, В. А. Ващенко, Ю. Г. Лега. – К.: Наукова думка, 2012. – 318 с.
109. Кириченко О. В. Скорость и предельные режимы горения трехкомпонентных пиротехнических смесей в условиях внешних термовоздействий // Международный научно-практический журнал “Пожаровзрывобезопасность”. Россия. – М.: Пожнаука, 2013. – № 5. – с. 20 – 25.
110. Кириченко О. В. Влияние повышенных температур нагрева и внешних давлений на скорость и предельные режимы горения пиротехнических нитратно-алюминиевых смесей // Международный научно-практический журнал “Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая безопасность”. Россия. – Краснодар: Кубанский социально-экономический институт, 2013. – № 2.
111. Кириченко О. В. Экспериментально-статические модели для прогнозирования влияния внешних термовоздействий на скорость горения пиротехнических смесей // Вестник КИИ.– Минск: КИИ МЧС РБ, 2013. – № 2(18). – с. 35 – 41.

112. Кириченко О. В. Швидкість та межі горіння піротехнічних нітратно-магнієвих сумішей в умовах зовнішніх термовпливів / О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, В. В. Цибулін, В. М. Тупицький // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ, 2013. – № 34. – с. 73 – 95.
113. Кириченко О. В. Визначення допустимих режимів нагріву піротехнічних сумішей при їх експлуатації / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, Є. О. Тищенко, В. В. Цибулін // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2018. – № 2. – с. 5 – 11.
114. Кириченко О. В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, О. С. Барановський, В. В. Цибулін // Наука та виробництво: міжвузівський тематичний збірник наукових праць, 2018. – Вип. 19. – с. 323 – 332.
115. Кириченко О. В. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієвомагнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, В. А. Ващенко, С. О. Колінько // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. – № 2 (8) (ISSN 2518-1777). №2 (8). – с. 81 – 85.
116. Кириченко О. В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратнометалевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, В. А. Ващенко, С. О. Колінько, В. В. Цибулін // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2019. – № 3. – с. 56 – 67.
117. Кириченко О. В. Дослідження спалахування та горіння частинок металевого пального у продуктах розкладання нітратовмісних окиснювачів та органічних речовин при зовнішніх термічних впливах / О. В. Кириченко, Р. Б. Мотрічук, О. С. Діброва, В. П. Мельник, В. А.

- Ващенко, Т. І. Бутенко // Сборник научных трудов: Проблемы пожарной безопасности, 2020. – № 47. – с. 50 – 59.
118. Кириченко О. В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук, В. А. Ващенко, С. О. Колінько, Т. І. Бутенко, В. В. Цибулін // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2020. – № 2. – с. 123 – 133.
 119. Кириченко О. В. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей / О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук // Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”, 09 – 10.04.2020, Черкаси. – с. 260 – 262.
 120. Климов В. Л. Расширенный вариант методики термодинамического расчета плотных гетерогенных систем / В. Л. Климов, Э. А. Качина, Т. Г. Данилова, К. С. Краснов, Е. В. Морозов // Издательство высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1970. – т. 13. – вып. 6. – с. 21 – 28.
 121. Ковалев О. Б. Прогнозирование размеров частиц оксида алюминия в выхлопных струях твердотопливных ракетных двигателей окислителя // Физика горения и взрыва, 2002. – № 5. – с. 18 – 29.
 122. Ковалишин В. В. Проблеми гасіння магнію та його сплавів / В. В. Ковалишин, В. М. Марич, Р. Я. Лозинський // Пожежна безпека, 2016. – № 28. – с. 58 – 63.
 123. Ковалишин В. В., Марин В. М., Кирилів Я. Б. та ін. Дослідження хімічних речовин як складників вогнегасних порошків для гасіння легких металів / В. В. Ковалишин, В. М. Марин, Я. Б. Кирилів та ін. // Пожежна безпека, 2016. – № 29. – с. 46 – 56.

124. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин— М.: Металлургия, 1972.
125. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы / Г. Корн, Т. Корн— М.: Наука, 1984. — 831 с.
126. Коротких А. Г. Анализ эффективности использования ультрадисперсного порошка алюминия в топливных композициях // Физика и химия высокоэнергетических систем. Доклады конференции. — Томск: Издательство Томского университета, 2003. — с. 27 — 28.
127. Корчагин М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафундинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва, 2003. — т. 39. — № 1. — с. 46 — 51.
128. Корчагин М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов, М. Р. Шарафундинов, А. П. Баринаова, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва, 2003. — т. 39. — № 1. — 62 — 65.
129. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1969. — 473 с.
130. Краскевич В. Е. Численные методы в инженерных исследованиях / В. Е. Краскевич, К. Х. Зелинский, В. И. Гречко. — К.: Вища школа, 1986. — 186 с.
131. Кришеник П. М. Режимы фронтального превращения высокоэнергетических структурированных гетерогенных систем / П. М.

- Кришеник, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва, 2005. – № 2. – с. 51 – 61.
132. Кул А. Л. Континуальная модель гетерогенной среды для описания горения частиц алюминия при взрывах / А. Л. Кул, Дж. Б. Белл, В. Е. Бекнер // Физика горения и взрыва, 2010. – № 4. – с. 72 – 89.
133. Лемперт Д. Б. Энергетические возможности высокоплотных смесевых твердых ракетных топлив, содержащих цирконий или его гидрид / Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, Г. Б. Манелис // Физика горения и взрыва, 2011. – № 1. – с. 52 – 61.
134. Линь Б.-Ц. Экспериментальные исследования характеристик взрыва смеси наночастиц алюминия и воздуха / Б.-Ц. Линь, В.-С. Ли, Ч.-Ц. Чжу, Х.-Л. Лу, Ч.-Г. Лу, Ц.-Ч. Ли // Физика горения и взрыва, 2010. – № 6. – с. 73 – 77.
135. Льюж Б. Горение, пламя и взрывы в газах / Б. Льюж, Г. Эльбе. – М.: Мир, 1968. – 312 с.
136. Майнкен Д. Воспламенение металлической частицы и неустойчивость оксидного слоя // Физика горения и взрыва, 2006. – № 2. – с. 39 – 52.
137. Маковей В. А. Основные требования пожарной безопасности при обращении пиротехнической продукции // Международный научно-практический журнал “Чрезвычайные ситуации: промышленная и экологическая безопасность”, 2011. – № 1 – 3 (6 – 8). с. 13 – 21.
138. Максимов Э. И. О скорости горения гетерогенных конденсированных систем с частицами крупного размера // Физика горения и взрыва, 1976. – № 4. – с. 639 – 643.
139. Малинин В. И. Воспламенение и горение аэрозвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия / В. И. Малинин, Е. И. Коломин, И. С. Антипин // Физика горения и взрыва, 2002. – № 5. – с. 41 – 51.

140. Мальцев В. М. Основные характеристики горения / В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашпоров. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
141. Марич В. М. Забезпечення безпеки у виробництвах, де використовується магній та його сплави / В. М. Марич, А. В. Ревуцький, Р. І. Гук // Пожежна та техногенна безпека. Теорія, практика, інновації. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції, Львів, 20 – 21 жовтня 2016 р. – Львів: ЛДУ БЖД, 2016. – с. 316 – 318.
142. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. – М.: Наука, 1977. – 456 с.
143. Мержанов А. Г. Теория безгазового горения. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1973. – 25 с.
144. Мержанов А. Г. Тепловые волны в химии. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1978. – 30 с.
145. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: состояние и перспективы развития. Обзор. Серия “Новые материалы и новые технологии” / А. Г. Мержанов, О. Е. Коширенинов. – М.: ВНИИ Центр, 1987. – вып. 10.
146. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Физическая химия: Современные проблемы / Под ред. Я. М. Копатыркина. – М.: Химия 1988. – с. 6 – 44.
147. Мержанов А. Г. Наука о горении: состояние и перспективы исследования // Труды XV международной научно-практической конференции “Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков”. – М.: ВНИИПО, 1999.
148. Мержанов А. Г. Об адекватности экспериментальных и теоретических моделей процессов горения / А. Г. Мержанов, В. И. Быков // Физика горения и взрыва, 2010. – № 5. – с. 65 – 70.
149. Мотрічук Р. Б. Закономірності впливу технологічних параметрів та зовнішніх чинників на температуру та склад продуктів згорання

- піротехнічних нітратно-металевих сумішей / Р. Б. Мотрічук, О. В. Кириченко, В. А. Ващенко, С. О. Колінько, Т. І. Бутенко, Є. П. Кириченко, В. В. Цибулін // Вісн. Черкас, держ. технол. ун-ту, 2020. – № 4. – с. 131 - 142.
150. Zhartovskyi S., Titenko O., Kyrychenko O., Tyshchenko I., Motrichuk R., Melnyk V. Procedure for constructing a mathematical model to determine the time of the initial stage of fire evolution // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2021. № 1/10 (109). С. 45 – 52.
 151. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. – М.: Наука, 1973. – 173 с.
 152. Наказ МВС України від 30.12.2014 № 1417 Правила пожежної безпеки в Україні.
 153. Наказ МВС України від 06.06.2017 № 470 Правила пожежної безпеки на ринках України.
 154. Піротехніка / В.М. Фатєєв, Ю.П. Приходько, Л.І. Таборов // – Київ: 2017, 456 с.
 155. Полищук Д. И. Определение времени задержки воспламенения частиц, падающих в вертикальном потоке / Д. И. Полищук, Я. И. Вовчук, К. М. Копейко, Л. П. Федорина, Т. А. Яковлева // Физика аэродисперсных систем, 1974. – № 10. – с. 61 – 64.
 156. Полищук Д. И. Об окислении конгломератов алюминиевых сплавов в различных средах / Д. И. Полищук, В. Л. Великанова, А. И. Григорьев, И. Н. Нечитайло, Г. Л. Сорокачук // Физика аэродисперсных систем, 1974. – № 11. – с. 57 – 60.
 157. Попенко Е. М. Горение в воздухе смесей промышленных порошков алюминия со сверхтонкими порошками алюминия и оксида алюминия / Е. М. Попенко, А. П. Ильин, А. М. Громов, С. К. Кондратюк, В. А. Сургин, А. А. Громов // Физика горения и взрыва, 2002. – № 2. – с. 36 – 41.

158. Попенко Е. М. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем / Е. М. Попенко, А. А. Громов, Ю. Ю. Шамина, А. П. Ильин, А. В. Сергиенко, Н. И. Попок // Физика горения и взрыва, 2007. – № 1. – с. 54 – 59.
159. Попов Е. И. Влияние формы частиц на воспламеняемость и взрываемость металлических порошков // Физика аэродисперсных систем, 1975. – № 12. – с. 77 – 81.
160. Попов Е. И. Влияние примесей на воспламеняемость металлов // Физика аэродисперсных систем, 1975. – № 12. – с. 81 – 86.
161. Похил П. Ф. Горение металлизированных конденсированных систем / П. Ф. Похил, В. М. Логачев, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. – М.: ИХФ АН СССР, 1962. – 140 с.
162. Похил П. Ф. Методы исследования процессов горения и детонации / П. Ф. Похил, М. И. Мальцев, В. М. Зайцев. – М.: Наука, 1969. – 303 с.
163. Похил П. Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
164. Рогачев А. С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян // Физика горения и взрыва, 2010. – № 3. – с. 3 – 30.
165. Семенов И. А. Динамические особенности горения газовзвесей полидисперсных порошков алюминия / И. А. Семенов, Б. В. Мацеевич // Физика горения и взрыва, 2005. – № 4. – с. 78 – 83.
166. Силин Н. А. Металлические горючие гетерогенных конденсированных систем / Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров и др. – М.: Машиностроение, 1976. – 320 с.
167. Силин Н. А. Окислители гетерогенных конденсированных систем / Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Н. И. Зарипов и др. – М.: Машиностроение, 1978. – 456 с.

168. Силин Н. А. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем / Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров и др. – М.: Машиностроение, 1982. – 232 с.
169. Синдицкий В. П. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, В. В. Серужкин, С. А. Филатов // Физика горения и взрыва, 2012. – № 1. – с. 89 – 109.
170. Сон К. Е. Исследования и разработки применения магниевых сплавов в Южной Корее / К. Е. Сон, М. Ч. Канг, К. Х. Ким // Литейное производство, 2006. – № 1. – с. 8 – 10.
171. Соркин Р. Е. Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе. – М.: Наука, 1975. – 367 с.
172. Фатеев В. М., Лапін С. М., Давидова О. О.: Піротехніка. Заходи безпеки: Посібник . – К., Пульсари, 2005.- част. 3.
173. Фатеев В. М., Таборов Л. І., Ємець О. Ю.: Піротехніка. Нормативні акти України щодо діяльності в сфері піротехнічних виробів.: Довідник. – К., Аграр Медіа Груп, 2012.- част. 7.
174. Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Под ред. О. И. Лейпунского, Ю. В. Фролова. – М.: Наука, 1982. – 210 с.
175. Технічний регламент піротехнічних виробів. Затверджений постановою КМУ від 03. 08. 2011 р., № 839.
176. Фатьянов А. И. Судовые пиротехнические средства. – М.: Транспорт, 1968. – 231 с.
177. Федоров А. В. Воспламенение частицы алюминия / А. В. Федоров, Ю. В. Варламова // Физика горения и взрыва, 2003. – т. 39. – № 5.
178. Федоров А. В. Сопряженная математическая модель воспламенения образцов магния / А. В. Федоров, А. В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2006. – № 3. – с. 57 – 63.

179. Федоров А. В. Математическая модель воспламенения магния в расширенном диапазоне параметров / А. В. Федоров, Д. А. Тропин // Физика горения и взрыва, 2008. – № 5. – с. 64 – 71.
180. Федоров А. В. Моделирование горения частицы магния (задача Стефана) / А. В. Федоров, А. В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2009. – № 6. – с. 20 – 25.
181. Федоров А. В. Воспламенение и горение частиц магния в неоднородном тепловом поле / А. В. Федоров, А. В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2009. – № 2. – с. 48 – 57.
182. Федоров А. В. Точечная модель горения наночастиц алюминия в отраженной ударной волне / А. В. Федоров, А. В. Шульгин // Физика горения и взрыва, 2011. – № 3. – с. 47 – 51.
183. Федосеев Д. В. Приближенный расчет скорости горения капли жидкого топлива / Д. В. Федосеев, Г. А. Варшавский, Л. Г. Пещанская // Физика аэродисперсных систем, 1968. – № 5. – с. 83 – 86.
184. Фролов Ю. В. Закономерности горения металлизированных смесей / Ю. В. Фролов, Б. Е. Никольский // Физика горения и взрыва, 1983. – № 5. – с. 101 – 104.
185. Хайкин Б. И. Гетерогенное горение. В сб.: Теплообмен в процессах горения. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1980. – с. 58 – 79.
186. Шидловский А. А. Искусство управления огнем / А. А. Шидловский, А. И. Сидоров, В. М. Антонов // Наука и жизнь, 1971. – вып. 6. – с. 82.
187. Шидловский А. А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
188. Шидловский А. А. Пиротехника в народном хозяйстве / А. А. Шидловский, А. И. Сидоров, Н. А. Силин. – М.: Машиностроение, 1978. – 231 с.
189. Шленский О. Ф. Математическое моделирование фронтовых процессов горения конденсированных систем с учетом скорости

- распространения тепла / О. Ф. Шленский, Н. Б. Щербак, Н. Н. Лесникова // Теплофизика высоких температур, 2010. – вып. 48. – № 5. – с. 749 – 754.
190. Шульц Д. С. Численное моделирование безгазового горения с учетом гетерогенности структуры и зависимости диффузии от температуры / Д. С. Шульц, А. Ю. Крайнов // Физика горения и взрыва, 2012. – № 5. – с. 142 – 147.
191. Юхвид В. И. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем / В. И. Юхвид, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва, 1983. – № 3. – с. 30 – 32.
192. Ягодников Д. А. Экспериментальное исследование дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия / Д. А. Ягодников, Е. И. Гусаченко // Физика горения и взрыва, 2004. – № 2. – с. 33 – 41.
193. Яценко И. В. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов / И. В. Яценко, В. А. Ващенко, О. В. Кириченко, О. С. Діброва, Р. Б. Мотрічук // Матеріали Міжнародного науково-технічного семінара “Сучасні питання виробництва і ремонту в промисловості і на транспорті”, 23 – 28 березня 2020, Тбілісі. – с. 213 – 216.
194. Arbeitskreis V. / Evaluierung neuer Lösungsverfahren bei Metallbränden: Ständige Konferenz der Innenminister und Senatoren der Länder // Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung. Heyrothsberge, 2017.
195. Arkhipov V. A. Inverse methods in combustion diagnostics // Proc. Twenty-Seventh inverse. Symp. On Combustion / V. A. Arkhipov, D. A. Zimin, S. S. Bondarchuk. – Boulder, Colorado, USA, August 2 – 7, 1998.
196. Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Korotkikh A. G. Nonstationary burning rate of solid propellants / V. A. Arkhipov, S. S. Bondarchuk, A. G. Korotkikh // Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere / Edited by

- G. D. Roy, S. M. Frolov and A. M. Starik. – M.: TORUS PRESS, 2009. – p. 257 – 263.
197. Arkhipov V. A. Comparative analysis of methods for measuring the transient burning rate. II. Research results / V. A. Arkhipov, S. S. Bondarchuk, A. G. Korotkiy // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. – vol. 46. – # 5. – p. 570 – 577.
 198. Barzykin V. V. Unstable combustion in heterogeneous reaction product – a review / V. V. Barzykin and A. G. Merzhanov // Intern. J. of SHS, 1997. – v. 6. – # 4. – p. 377 – 398.
 199. Brewster M. Q. Flame structure in aluminized wide-distribution AP composite propellants / M. Q. Brewster, J. C. Mullen // Combustion and Flame, 2010. – vol. 157. – p. 2340 – 2347.
 200. Buhlemann F. Magnesium-Brand richtet bei Sonneberg Millionenschaden an-ringer Allgemeine, 2010. 08.07.
 201. CANNLC-S508-M90. Standard for the Rating and Fire Testing of Fire extinguishers and Class D Extinguishing Media // Underwriters' Laboratories of Canada, 1996 Edition.
 202. Crump J. / J. Crump, J. Prentice, K. Kraeutle // Combustion Science and Technology, 1969. – # 1. – p. 205.
 203. Dibrova O. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions / O. Dibrova, O. Kyrychenko, R. Motrychuk, M. Tomenko, V. Melnyk // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – № 1/1(51). – p. 44 – 49.
 204. Ellern H. Military and Civilian Pyrotechnics. – New York: Chemical Publ. Co. Inc., 1968.
 205. Filzen M. Feuerwehr löscht Magnesium-Brand im Essener Hafen mit Sand // Feuerwehr Essen. Pressemitteilung (vom 20.10.2015).
 206. Filzen M. Feuer in Essener Hafenmühle, brennt gelagertes Aluminiumgranulat // Feuerwehr Essen. Pressemitteilung (vom 23.01.2016).

207. Henderson C. B. // J. Comb Sci. Tech., 1970. – v. 1. – # 4. – p. 275 – 278.
208. Hermance C. E. Solid-propellant ignition theories and experiments // Fundamentals of Solid- Propellant Combustion: Program Astronautics and Aeronautics / Edited by K.K. Kuo and M. Summerfield, 1994. – vol. 90. – p. 239 – 304.
209. Ivanov G. V. Activated aluminum as a stored energy source for propellants /G. V. Ivanov, F. Tepper // Challenges in Propellants and Combustion 100 Years after Nobel / Edited by K.K. Kuo et al. Begell House, 1997. – p. 636 – 645.
210. Jacobs P. W. M. / P. W. M. Jacobs, A. Russel – Jones // AJAA Jorn., 1967. – № 5. – p. 829.
211. Jayaraman K. Effect of nano-aluminium in plateauburning and catalyzed composite solid propellant combustion / K. Jayaraman, K. V. Anand, S. R. Chakravarthy, R. Sarathi // Combustion and Flame, 2009. – vol. 156. – p. 1662 – 1673.
212. Kno K. K. Theory of Steady – state burning of gaspermeable propellants / K. K. Kno, M. Summerfield // AIAA Journal, 1974. – vol. 12. – № 1. – p. 49 – 55.
213. Kofstad P. High temperature oxidation of metals. – N. Y. – London: Academic Press, 1966.
214. Korzhavin A. A. On one regime of low-velocity detonation in porous media / A. A. Korzhavin, V. A. Dunev and others. // Gaseous and Heterogeneous Detonation: Science to Application / G.B. Roy et al. (Eds). Moscow: ENAS Publishers, 1999. – p. 255 – 268.
215. Kovalyshyn V. V., Marych V. M., Novitskyi Y. M., Gusar B. M., Chemetskiy V. V., Mirus O. L. Improvement of a discharge nozzle damping attachment to suppress fires of class D. / V. V. Kovalyshyn, V. M. Marych, Y. M. Novitskyi, B. M. Gusar, V. V. Chemetskiy, O. L. Mirus // Efst-ern-

- European Journal of Enterprise Technologies, 2018. – vol. 5. – № 5 (95). – p. 68 – 76.
216. Makoto Kohga. Thermal decomposition behaviors and burning characteristics of ammonium nitrate / polytetrahydrofuran / glycerin composite propellant / Makoto Kohga, Kayoko Okamoto // *Combustion and Flame*, 2011. – vol. 158. – p. 573 – 582.
 217. Mayer S. W. / S. W. Mayer, E. K. Weinberg, L. Schieler // *AJAA Journal*, 1970. – v. 8. – № 7. – p. 1328 – 1334.
 218. Mench M. M. Comparison of thermal behavior of regular and ultra- fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process / M. M. Mench, K. K. Kuo, C. L. Yeb, Y. C. Lu // *Combustion Science and Technology*. 1998. – v. 135. – p. 269 – 292.
 219. Mukasyan A. Mechanism of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials / A. Mukasyan, A. Rogachev and A. Varma // *Chem. Sci*. 1999. – v. 54. – p. 3357 – 3367.
 220. NFPA 484, Standard for Combustible Metals / National Fire Protection Association, 2006. – 158 p.
 221. Ramohalli K-N. R. / In.: *Progress in Astronautics and Aeronautics*. 1984. – vol. 90.
 222. Rapagnani N. L. / N. L. Rapagnani, D. W. Lankford // In: *Flames, Lasers, and Reactive Systems Progress in Astronautics and Aeronautics*. – N. Y.: 1983. – vol. 88.
 223. Rourke D. J. Magnesium – current status and future prospects // *Conference in conjunction with METER 2000: Magnesium New Business Opportunities*. – Proc. Intern. Brescia, 2000. – p. 14 – 23.
 224. Schlüsslmayr Ch. Druckgießerei in Flammen – Feuerwehr kämpft vier Tage gegen Magnesiumbrand. *Blaulicht*, 2016. – № 3. – s. 4 – 8.
 225. Schmalfuß H. Magnesium erschwert Löscharbeiten an Pkw // *Feuerwehr-Magazin*, 2016. – № 5. – s. 8.

226. Suttrop E. Katalitische Induktion der Verbrennung von Wasserstoff in Hyperschall - Straustrahlantrieben. – Jahrburd: Braunschweig, 1973.
227. Tepper F. Combustion characteristics of kerosene containing Alex nano-aluminum / F. Tepper, and L. Kaledin // Unsteady Combustion and Interior Ballistics: Lectures of the 3rd International Workshop. Saint Petersburg, 2000. – p. 320 – 325.
228. Tsapko Y. Evaluation of effectiveness of wood fire protection upon exposure to flame of magnesium / Y. Tsapko, S. Guzii, M. Remenets, A. Kravchenko, O. Tsapko // Eastern-European Journal Enterprise Technologies, 2016. – vol. 4. – № 10 (82). – p. 31 – 33.
229. Wong S. C. Disruptive burning of aluminum / carbon slurry droplets / S. C. Wong, S. R. Turns // Combustion Science and Technology, 1989. – vol. 66. – p. 75 – 92.
230. Yattce M. L. // Aviation Week and Space Technology, 1967. – v. 86. – № 8. – p. 50 – 52.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. 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.
2. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Барановський О.С., Цибулін В.В. Визначення вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згоряння піротехнічних нітратно-металевих сумішей при підвищених зовнішніх тисках // Наука та виробництво: міжвузівський тематичний збірник наукових праць, 2018. Вип. 19. С. 323 – 332.
3. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О. Дослідження спалахування та горіння частинок алюмінієвомагнієвих сплавів у продуктах розкладання твердих піротехнічних палив // Науковий вісник: Цивільний захист та пожежна безпека, 2019. № 2 (8) (ISSN 2518-1777). №2 (8). С. 81 – 85.
4. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О., Цибулін В.В. Дослідження впливу міцності зарядів піротехнічних нітратно-металевих сумішей на пожежну безпеку виробів на їх основі // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2019. № 3. С. 56 – 67.
5. 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 // Сборник научных трудов. Проблемы пожарной безопасности, 2020. № 47. С. 50 – 59.

6. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Ващенко В.А., Колінько С.О., Бутенко Т.І., Цибулін В.В. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2020. №2. С. 123 – 133.
7. 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.

Статті у міжнародних інших виданнях:

8. 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” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. № 5/5799.
9. 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” <http://www.inter-nauka.com>, 2020. № 5/5798.
10. Dibrova O., Kyrychenko O., Motrychuk R., Tomenko M., Melnyk V. Fire safety improvement of pyrotechnic nitrate-metal mixtures under external thermal conditions // TECHNOLOGY AUDIT AND PRODUCTION RESERVES, 2020. – № 1/1(51). – P. 44 – 49.

Статті у наукових виданнях, що входять до бази даних Scopus:

11. Zhartovskyi S., Titenko O., Kyrychenko O., Tyshchenko I., Motrichuk R., Melnyk V. Procedure for constructing a mathematical model to determine the time of the initial stage of fire evolution // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2021. № 1/10 (109). С. 45 – 52.

**Матеріали науково-практичних конференцій, що засвідчують
апробацію дисертації:**

12. Діброва О.С., Мотрічук Р.Б., Кириченко О.В. Пожежна небезпека піротехнічних виробів при відповідному впливі міцності зарядів піротехнічних сумішей // Матеріали ІХ Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю “Надзвичайні ситуації: безпека та захист”. Черкаси. 2019. С. 48 – 49.
13. Диброва А.С., Мотричук Р.Б., Кириченко О.В. Исследование процессов воспламенения пиротехнических нитратосодержащих смесей из порошков металлических горючих // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. Сборник материалов XIV международной научно-практической конференции курсантов (студентов), слушателей и адъюнктов (аспирантов, соискателей), ученых. Минск. 2020. С. 50 – 52.
14. Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотрічук Р.Б. Вплив технологічних параметрів на залежності швидкості розвитку процесу горіння піротехнічних сумішей // Матеріали ХІ Міжнародної науково-практичної конференції “Теорія і практика гасіння пожеж та ліквідації надзвичайних ситуацій”. Черкаси. 2020. С. 260 – 262.

15. Яценко И.В., Ващенко В.А., Кириченко О.В., Діброва О.С., Мотричук Р.Б. Определение оптимальных режимов электронно-лучевой обработки поверхностей оптических элементов // Материалы Международного научно-технического семинара “Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте”. Тбилиси. 2020. С. 213 – 216.

ДОДАТОК Б

Акти впровадження результатів дисертаційної роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ
Заступник начальника Державного
центру сертифікації ДСНС України
К.Т.М.
Грушівінчук О. В.
2010 р.

АКТ
про впровадження результатів дисертаційної роботи
Мотрічука Романа Борисовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі сумішей з порошків
алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів»,
представленої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 261 «Пожежна безпека»

Комісія у складі:

голови комісії – начальника випробувальної лабораторії ДЦС ДСНС України Ромащенко С.О.

членів комісії: інженера-лаборанта I категорії випробувальної лабораторії Стовбира С.М.

заступника начальника відділу сертифікації, наглядаючого за виробництвом
систем протипожежного захисту, протипожежної, аварійно-рятувальної
техніки та обладнання Толокно В.В.

провідного фахівця відділу сертифікації, наглядаючого за виробництвом
систем протипожежного захисту, протипожежної, аварійно-рятувальної
техніки та обладнання Литвиненко Д.В.

склала цей акт, яким підтверджується використання результатів дисертації
Мотрічука Романа Борисовича «Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів
на основі сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів»
у вигляді технологічних рекомендацій та засобів контролю, в основу яких покладено
розроблений науково-обґрунтований метод з визначення критичних значень параметрів
зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів піротехнічних спалахувачів,
перевищення яких призводить до передчасного їх займання та вибухонебезпечного розвитку
горіння зарядів, в результаті чого відбуваються руйнування піротехнічних виробів й
виникнення осередків пожежі на оточуючих об'єктах.

В наш час в Україні відсутні методи з визначення критичних значень параметрів
зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів піротехнічних спалахувачів в
умовах зберігання, транспортування та застосування виробів на їх основі, наприклад, в
умовах пострілу та польоту тощо. Тому, розроблений автором метод може бути обраний за
основу при розробці відповідної нормативної бази, а також рекомендацій та методик в
Україні у вигляді засобів контролю та технологічних рекомендацій, які доповнюють
нормативні документи на проєктування, виготовлення, зберігання (транспортування) та
реалізацію серійних піротехнічних виробів на основі розглянутих спалахувачів.

Результати дисертації Мотрічука Р.Б. дозволяють підвищити протипожежний захист
об'єктів, на яких знаходяться вироби з піротехнічними спалахувачами.

Голова комісії _____ Ромащенко С.О.

Члени комісії: _____ Стовбир С.М.

_____ Толокно В.В.

_____ Литвиненко Д.В.

ЗАТВЕРДЖЕНО

Заступник Директора Департаменту
запобігання надзвичайним ситуаціям

ДСНС України

Головний службовий інспектор цивільного захисту

П.Г.Афанасьєв

10 20 10 р.



про практичне використання та впровадження результатів дисертації

Мотрічука Романа Борисовича

«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних окиснювачів»
представленої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 261 «Пожежна безпека»

Розроблений Мотрічуком Романом Борисовичем новий науково-обґрунтований метод з визначення критичних значень параметрів зовнішніх термічних дій та технологічних параметрів зарядів піротехнічних спалахувачів (співвідношення компонентів та їх дисперсність, природа окиснювача тощо), що обумовлює пожежовибухонебезпечне руйнування піротехнічних виробів на основі розглянутих спалахувачів в умовах їх зберігання, транспортування та застосування покладено в основу технологічних рекомендацій щодо підвищення пожежної безпеки виробів.

Математичні та експериментально-статистичні моделі, що представлені в дисертації дозволяють визначати вірогідні пожежовибухонебезпечні властивості виробів на основі піротехнічних спалахувачів з врахуванням впливу зовнішніх термічних дій.

Результати дисертації Мотрічука Р.Б. використовуються в роботі Департаменту запобігання надзвичайним ситуаціям ДСНС України при здійсненні ринкового нагляду за піротехнічною продукцією, аналізу її відповідності технічному регламенту «Піротехнічні вироби».

Заступник начальника управління –
начальник відділу по роботі з органами влади та
стратегічними об'єктами управління пожежної безпеки
Департаменту запобігання надзвичайними ситуаціями
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник

Є.А. Лінчевський

Головний інспектор відділу аварійно-рятувальних служб
та взаємодії з органами виконавчої влади управління
техногенної безпеки Департаменту запобігання
надзвичайними ситуаціями,
кандидат технічних наук

Є.В. Мороз

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Начальник Управління Державної
служби України з надзвичайних
ситуацій у Черкаській області

«» 10 Андрій ДАНИК
2010 р.

АКТ

про практичне використання та впровадження результатів дисертації
Мотрічука Романа Борисовича
«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі
сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних
окиснювачів»

представленої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 261 «Пожежна безпека»

Комісія у складі:

Комісія у складі:

голова комісії – заступник начальника Управління із запобігання
надзвичайним ситуаціям Євпак Олександр Васильович

членів комісії: начальник відділу запобігання надзвичайним ситуаціям
Управління ДСНС України у Черкаській області Бормотов Олексій
Васильович, начальник відділу реагування на надзвичайні ситуації
Управління ДСНС України у Черкаській області Підложевич Ростислав
Зіновійович, начальник сектору організації піротехнічних робіт та
гуманітарного розмінування відділу реагування на надзвичайні ситуації
Управління ДСНС України у Черкаській області Сиваченко Сергій
Миколайович,

склала цей АКТ та стверджує, що результати дисертаційної роботи
Мотрічука Романа Борисовича та запропонований ним новий науково-
обґрунтований метод з визначення критичних значень параметрів зовнішніх
термічних дій та технологічних параметрів зарядів піротехнічних
спалахувачів, що обумовлює пожежовибухонебезпечне руйнування
піротехнічних виробів на основі розглянутих спалахувачів в умовах
застосування пройшли апробацію у пожежно-рятувальних підрозділах
Черкаської області та мають позитивний результат.

Голова комісії

 Євпак О.В.

Члени комісії:

 Бормотов О.В.
 Підложевич Р.З.
 Сиваченко С.М.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Т.в.о. начальника Черкаського інституту
пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного
захисту України

кандидат технічних наук, професор,
заслужений працівник цивільного захисту
України
генерал-майор служби цивільного захисту



Віктор ГВОЗДЬ
20 10 р.

АКТ

впровадження в навчальний процес

Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля
Національного університету цивільного захисту України
результатів дисертації Мотрічука Романа Борисовича

«Підвищення пожежної безпеки піротехнічних спалахувачів на основі
сумішей з порошків алюмінієво-магнієвих сплавів та нітратовмісних
окиснювачів»

представленої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 261 «Пожежна безпека»

Комісія у складі:

голови – заступника начальника інституту з навчальної та наукової
роботи, к.т.н., професора, заслуженого працівника освіти Тищенко О.М. і

членів комісії: начальника факультету пожежної безпеки,
к.т.н. Мельника В.П., начальника факультету оперативно-рятувальних сил,
к.т.н., доцента Маладики І.Г., начальника кафедри безпеки об'єктів
будівництва та охорони праці, к.т.н., доцента Березовського А.І., завідувача
кафедри пожежно-профілактичної роботи, д.т.н., професора Кириченко О.В.

склала даний акт про те, що результати дисертації Мотрічука Р.Б.
впроваджено в навчальний процес при здійсненні підготовки фахівців для
ДСНС за спеціальністю 261 «Пожежна безпека» освітнього ступеня
«бакалавр», «магістр» та при підготовки ад'юнктів під час вивчення
дисциплін «Теорія розвитку та припинення горіння», «Техногенна безпека
об'єктів», «Пожежна безпека промислових об'єктів та управління ризиками»,
«Пожежна профілактика технологічних процесів», «Пожежна безпека
об'єктів підвищеної небезпеки».

Використання результатів дисертації Мотрічука Р.Б. в начальному процесі створює передумови для підвищення ефективності дій оперативно-рятувальної служби цивільного захисту у разі виникнення надзвичайної ситуації в майбутньому.

Впровадження результатів дисертації забезпечує актуальний характер навчання, що дозволяє підвищити якість навчання здобувачів вищої освіти (курсантів, студентів, ад'юнктів) та відповідне використання результатів дисертаційних досліджень в галузі процесів горіння та пожежогасіння, дозволяє їм освоїти навички проведення експериментів, розрахунків основних характеристик розвитку і припинення горіння, а також математичної обробки отриманих результатів, що передбачає виконання відповідних кваліфікаційних робіт на більш високому науково-технічному рівні за відповідною спеціальністю.

Голова комісії:
Заступник начальника інституту з
навчальної та наукової роботи,
к.т.н., професор
заслужений працівник освіти



О. М. Тищенко

Члени комісії:

Начальник факультету
пожежної безпеки,
к.т.н.



В. П. Мельник

Начальник факультету
оперативно-рятувальних сил,
к.т.н., доцент



І. Г. Маладика

Начальник кафедри
безпеки об'єктів будівництва та
охорони праці,
к.т.н., доцент



А. І. Березовський

Завідувач кафедри
пожежно-профілактичної роботи,
д.т.н., професор



О. В. Кириченко