

## ОТЗЫВ

на монографию О. Ф. Шленского «Горение и взрыв материалов. Новые аспекты.» – Изд. 3-е, перераб. и дополн., М.: Инновационное машиностроение. 2015 г. 232 с.

Монография посвящена исследованию процессов горения конденсированных систем. В отличие от традиционного изложения закономерностей горения, автор уделяет основное внимание процессам в конденсированной фазе, совсем не рассматривая закономерности горения в газовой фазе между поверхностью конденсированной системы и фронтом пламени. В этой широкой реакционной зоне газовой фазы температура возрастает на сотни градусов и тепловой эффект достигает максимальной величины, тогда как в узком реакционном поверхностном слое конденсированной фазы температура растет меньше. В реакционном слое конденсированной фазы рассматриваются процессы кинетики фазовых превращений, различие механизмов термолиза химических превращений при высоких и низких температурах, характерных для процесса горения, а также процессы механоактивации, зародышообразования при тепловом взрыве.

Монография состоит из семи глав, заключения, приложений и списка литературы из 79 наименований.

Книга переведена на английский язык: Shlensky O.F. «Combustion and Explosion of Materials», Moscow: TORUS PRESS, 2014.

В первой главе книги приводятся общие понятия термодинамики кинетических характеристик парообразования, включающих испарение, сублимацию и взрывную возгонку, пузырьковое и нуклеационное кипение, понятие достижимого перегрева, а также характеристики фазовых и хемофазовых превращений. Под хемофазовыми превращениями автор понимает процесс, в котором фазовое превращение и химическое разложение вещества с образованием газообразных продуктов реализуются как единое превращение вещества при термолизе.

Интересным является интерпретация фазового превращения как потери устойчивости колебаний масс ангармонических осцилляторов, моделирующих тепловое движение атомов, молекул и молекулярных групп. Используя уравнения движения масс осцилляторов по Фейману, автор получает не только условия потери устойчивости осцилляторов при фазовом превращении, но находит выражение для коэффициента теплового расширения вещества. На основании теории устойчивости ангармонических осцилляторов разработаны методы компьютерных расчетов начала термодеструкции полимеров. Дано объяснение взрывного разложения азидов свинца при нагреве до 400 С.

Отметим, что в настоящее время фазовое превращение вещества наглядно воспроизводится в молекулярно-динамических расчетах, позволяющих визуализировать изменение и разрушение атомной или молекулярной структуры кристалла, рассчитывать функции радиального распределения и среднеквадратичного отклонения атомов, например, при плавлении вещества [ Белашенко, Норманн, Селезнев ].

Обсуждая кинетику хемофазовых превращений энергоемких материалов и полимеров, при высоких температурах превышающих температуры фазовых переходов, автор указывает, что параметры скорости термолиза (константы скорости термолиза), установленные в опытах при низких температурах, неприменимы для расчетов скорости процессов при высоких температурах. Этот вывод был сделан на основе экспериментальных исследований автора, который разработал методы и аппаратуру для определения кинетики термолиза при высокоскоростном нагреве вещества. Поскольку темпы нагрева поверхности при горении образца значительно превышают темпы нагрева в условиях ТГА (2-50) К/мин., расчетные температуры разложения на поверхности образца при горении оказываются значительно выше определяемых в опытах с использованием ТГА из-за не учитываемых хемофазовых превращений. При горении конденсированных систем температура поверхности горения определяется химическими реакциями, протекающими не в области низких температур, а при высоких температурах.

Влияние темпов нагрева на характерные температуры разложения конденсированных систем выполнены автором в [3, 34].

Во второй главе книги дано описание экспериментальных методов, используемых при изучении терморазложения конденсированных систем. Это – скоростные методы термического анализа, инфракрасная спектроскопия (ИК) Фурье, термогравиметрический анализ (ТГА), термопарные измерения, а также методы флеш – пиролиза, линейного пиролиза контактных методов термического анализа, разработанных автором, которые обеспечивают высокие скорости нагрева образцов вещества (до  $10^7$  К/с), соответствующие темпам нагрева вещества во фронте горения конденсированных систем.

Термопарные измерения позволяют определять температуры перегрева поверхности при диссоциативном кипении (с одновременной диссоциацией реагентов). Области перегрева установлены для образцов пороха Н, ПММА, октогена, ПХА, а также для полиэтиленгликоля ПЭГ-400, полиэтилсилоксана ПЭС-5.

Опыты показали, что характерным видом кинетических зависимостей терморазложения конденсированных систем различного химического состава является наличие двух участков. Первый – с невысокой скоростью подъема кривых термолиза в области низких температур ниже температуры достижимого перегрева веществ. Второй – с высокой скоростью подъема кривых термолиза в области высоких температур выше температуры достижимого перегрева исследуемых веществ (рис. 2.20, 2.30, 2.31.). Эти участки соответствуют двум режимам термолиза - в низкотемпературной области и в высокотемпературной области, где реализуются хемофазовые превращения вещества.

В книге в табл. 2.1 – 2.4 приведены при атмосферном давлении температуры достижимых перегревов летучих термостабильных веществ [2] полимеров и олигомеров [3, 23-25, 32], низко молекулярных соединений [3, 29-32] и энергоемких веществ [3, 26, 30]. Показано, что при температурах, превышающих температуры достижимых перегревов линейных полимеров различного химического состава (500-550 С), происходит разделение полимерных молекул на крупные блоки, не связанные между собою межмолекулярным взаимодействием [32].

При горении жидких и твердых топлив поток тепла от фронта горения приводит к перегреву поверхности, испарению и вскипанию тонких слоев жидкостей. Экспериментально установлено существование двух характерных режимов испарения.

Кинетический режим испарения - в котором скорость испарения пропорциональна величине теплового потока от фронта пламени к поверхности образца.

Режим взрывного объемного вскипания - когда испарение происходит не только с внешней поверхности образца, но и с внутренних поверхностей паровых зародышей в объеме конденсированной системы. При этом графики кинетики хемофазных превращений также имеют низкотемпературный и высокотемпературный участки. Температуры резкого увеличения скорости убыли массы соответствуют температурам достижимого перегрева.

Методы сканирующей калориметрии [69,70] надежно определяют тепловые эффекты термического разложения веществ. Опыты с калориметрами [34] показали, что при высоких темпах нагрева теплопоглощение вблизи температуры достижимого перегрева снижается, что объясняется образованием продуктов реакции большой молекулярной массы, разложение которых происходит в газовой фазе между фронтом горения и поверхностью образца.

Из экспериментов с тонкими слоями жидких топлив установлено, что температура горения мелких капель возрастает не до температуры кипения, как обычно полагается в расчетах, а до температуры достижимого перегрева, после чего происходит их спонтанное взрывное нуклеационное вскипание, которое объединяет химическое разложение и фазовый переход в единый одностадийный процесс хемофазного превращения.

В третьей главе обсуждаются проблемы математического моделирования режимов горения. Здесь формулируются уравнения для описания процессов при терморазложении

летучих энергоемких систем и система уравнений для расчета движения тепловой волны и скорости медленного горения с учетом хемофазовых превращений. Предложены соотношения для расчета различных режимов вспышки.

Недостатком этого раздела является отсутствие сравнения результатов расчетов и экспериментов. Расчеты на рис. 3.3. и 3.4 показывают решения систем уравнений для скорости горения в высокоскоростной и низкоскоростной областях кинетики разложения вещества без сравнения с опытами данными. Имеется лишь единственная оценка скорости горения октогена с учетом хемофазовых превращений вещества, согласующаяся с экспериментом, изложенная слишком кратко и малопонятно в небольшом разделе 3.10.

В книге рассматриваются процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обусловленного движением фронта горения, а также нестационарные режимы горения, включая режимы воспламенения и тушения. Анализ уравнения для скорости движения тепловой волны позволил получить условия устойчивости горения материалов в ходе СВС. Автор считает, что полученное условие устойчивости горения является общим для СВС и субдетонации (высокоскоростное горение) на основании сходства профилей температур для этих процессов. Сходство профилей температур не может служить доказательством применимости общего условия устойчивости процессов, т.к. исходные состояния материалов разные и горение происходит по разным механизмам. В СВС процессах используются смеси двух или нескольких конденсированных веществ, при горении которых практически не образуется газовая фаза. Следовательно, не может быть и терморазложения с нуклеацией или зародышеобразованием. При горении СВС системы имеет место механоактивация поверхности частиц материалов, являющихся компонентами системы.

Вспышки и взрыв энергоемких материалов при ударных воздействиях объясняются автором эффектом механоактивации вследствие образования нуклеационных зародышей, в том числе и при механических деформациях твердых веществ. Расчетами частоты нуклеации при механических воздействиях объяснен вероятностный характер появления и размеры очага воспламенения энергоемких материалов при копровых испытаниях.

Трудно согласиться, что при ударе «процесс терморазрушения обусловлен преимущественно гомогенной нуклеацией, что обычно имеет место при повышенной температуре и высоких уровнях нагружения» (стр. 141). Из уравнений (1.13-1.15) не следует уравнение (5.1) для скорости термолитиза при механических нагрузках. Поэтому структурное сходство уравнения (5.1) и уравнения Жукова (стр.143) проблематично использовать для получения выражения для скорости термолитиза вещества при ударе.

Более вероятно возникновение нуклеации при спаде давления. В то же время, вполне вероятно, что в местах сдвиговых напряжений, в вершинах трещин могут возникать условия для образования полостей, заполняемых продуктами разложения вследствие химического разложения энергоемких материалов. Для роста «активных» зародышей необходимо время, которого недостаточно при кратковременном ударе.

В [61,62 Williams, Kuklja] показано, используя квантово-механические методы расчетов при ударно-волновом воздействии, что очагами воспламенения в зарядах гексогена становятся места с краевыми дислокационными дефектами, в которых очень быстрое возбуждение электронов (переход с нижних энергетических уровней на высокие) инициирует протекание химических реакций. В [43, 44] экспериментальные данные по чувствительности к удару твердых и жидких энергоемких материалов объясняются механоактивацией при сдвиговых напряжениях, образованием трещин и слоев дислокаций. Возможно, что хемофазные превращения наряду с другими механоактивирующими процессами надо учитывать при анализе чувствительности энергоемких веществ к внешним воздействиям.

В шестой главе рассматриваются процессы высокоскоростного горения конденсированных систем и обсуждается переход в детонацию. Включение уравнения

теплопроводности гиперболического типа в систему уравнений математических моделей процессов горения летучих и нелетучих энергоемких соединений показывает, что тепловая волна перегрева может отставать и обгонять фронт горения в зависимости от внешних условий и свойств материала. Разные режимы горения в зависимости от типа хемофазных превращений, реализуемых в материале (испарение, пузырьковое кипение, взрывная механохимическая реакция), имеют разные скорости движения фронта пламени (медленное горение, дефлаграция или ускоренное горение, высокоскоростная дефлаграция). Предсказать переход горения в детонацию по типу хемофазового превращения в материале невозможно. Тем более, что детонация возникает на некотором расстоянии от фронта горения в ударной волне, создаваемой ускоренным движением фронта горения. Горячие точки или очаги воспламенения образуются в детонационной волне, возможно и с возникновением зародышей, а скорее всего без них (из-за чрезвычайно малых времен  $10^{-6}$  сек). Молекулярно-динамическое моделирование детонации и ударных волн в энергоемких материалах [Селезнев, ...] показывает, что образование продуктов начинается уже через 10-20 пикосекунд за фронтом ударной волны при детонации.

Горение композиционных (смесевых) топлив обсуждается в седьмой главе книги. Особенностью горения подобных систем является тепловое и химическое взаимодействие компонентов топлив в конденсированной фазе и газообразных, а также мелкодисперсных продуктов разложения в газовой фазе при высоких температурах горения.

Рассмотрена математическая модель, описаны системы уравнений и приведены результаты расчетов двухкомпонентного топлива - перхлората аммония (ПХА) и бутадиенового каучука (связующего). Расчеты выполнены при допущении о бесконечно тонком реакционном слое. Показано, что температура поверхности материала при высоких темпах нагрева соответствует температуре кипения с разложением вещества.

Отметим, в третьей главе, посвященной математическому моделированию горения, практически не описываются модели горения. Тогда как в последних 6 и 7 главах книги излагаются используемые модели, формулируются упрощающие предположения, граничные условия. Так математическая модель и системы уравнений, моделирующие горение двухкомпонентного топлива, изложены подробно и обоснованно в 7 главе.

Таким образом, обсуждаемая книга является, возможно спорным, но свежим взглядом на процесс горения конденсированных систем, в которой процессы горения и вспышки самых разных материалов рассматриваются с единой точки зрения - ведущей роли фазовых превращений, механоактивации и терморазложения вещества. Скорости хемофазных превращений впервые включены автором в системы уравнений моделей горения.

Книга не лишена недостатков. В ней имеются спорные и иногда неверные утверждения и опечатки. Тем не менее, книга будет полезной для научных работников и инженеров, преподавателей вузов. В ней содержится много интересных примеров с объяснениями вспышек и взрывов инициирующих веществ и штатных взрывчатых веществ. Полезными будут многочисленные выкладки для описания режимов воспламенения и вспышек, оценок размеров очагов воспламенения, условий устойчивости горения.

Губин С.А.,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
зав. кафедрой химической физики НИЯУ МИФИ