

ного горения с нулевым порядком реакции и отсутствием ее торможения продуктом ( $n=0$ ,  $f(\eta)=1$ ) хорошо описываются приближением Зельдовича — Франк-Каменецкого (приближение узкой зоны реакции). Результаты расчетов, проведенных в этом приближении для некоторых значений  $n$ , показаны на рис. 1, а и 3, а штриховыми линиями.

Поступила в редакцию 30 XI 1982,  
после доработки — 5/IV 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1978, 241, 1, 72.
2. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1979, 249, 3, 16.
3. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Теория фильтрационного горения пористых металлических образцов. Препринт. Черногоровка, 1977.
4. К. Г. Шкадинский, М. И. Лебедева. ФГВ, 1975, 11, 4, 530.
5. А. П. Алдушин. Автореф. докт. дис. Черногоровка, 1982.
6. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
7. О. С. Рабинович. — В кн.: Тепло- и массоперенос: исследования и разработка. Минск: ИТМО АН БССР, 1981.
8. О. С. Рабинович, И. Г. Гуревич. — В кн.: Процессы переноса тепла и массы вещества в капиллярнопористых телах. Минск: ИТМО АН БССР, 1982.

### УСЛОВИЯ САМОУСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ НАГРЕВЕ

О. Ф. Шленский, Н. В. Афанасьев

(Москва)

Самовозгорание твердых горючих веществ и материалов — одна из причин возможных пожаров. Известно несколько критериев самовозгорания [1, 2], однако с их помощью не удается объяснить некоторые его особенности. В частности, почему самовозгорание возбуждается при высоких скоростях подвода энергии (удар, кратковременное ударно-волновое инициирование) и в то же время при длительном воздействии теплового источника самовозгорания не происходит.

Из термодинамики известно, что система пребывает в состоянии устойчивого равновесия при выполнении следующих неравенств:  $c_v > 0$  и  $(\partial p / \partial v)_T < 0$  [3]. Если  $c_v \leq 0$ , то система становится термодинамически неустойчивой. При повышении температуры химически нестабильных энергоемких соединений возможно нарушение указанных условий устойчивости при хемофазовых превращениях, инициированных кратковременным тепловым воздействием.

Запишем выражение суммарного количества тепла, поглощенного при нагревании химически нестабильного вещества от температуры  $T_0$  до  $T$

$$Q_{\Sigma} = Q(T) + \int_{T_0}^T c_p dT + p\Delta V.$$

Объем твердых тел с повышением температуры меняется незначительно, и слагаемое  $p\Delta V$  оказывается пренебрежимо малым по сравнению с другими членами уравнения. В практических расчетах для твердых тел можно принять  $c_p = c_v = c_s$ . Тогда

$$Q_{\Sigma} = Q(T) + \langle c_s \rangle (T - T_0), \quad (1)$$

где  $\langle c_s \rangle$  — средняя теплоемкость тела в интервале  $T_0 \div T$

$$\langle c_s \rangle = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T c_s dT.$$

Поскольку в условиях хемофазовых превращений полимолекулярных соединений и полимерных материалов  $Q(T)$  изменяется плавно с температурой, можно ввести в рассмотрение эффективную теплоемкость по соотношению

$$Q_{\Sigma} = \int_{T_0}^T c_{\text{эфф}} dT = \langle c_{\text{эфф}} \rangle (T - T_0) = Q(T) + \langle c_s \rangle (T - T_0).$$

В [4] показано, что при высоких интенсивностях подвода тепла кривые терморазложения слабо зависят от скорости и времени нагрева, поэтому функцию  $Q(T)$  можно считать в этих условиях только зависящей от температуры. Как отмечено в [5], процесс терморазложения полимерных и других материалов аналогичен хемофазовому переходу [6], характеризующему некоторой температурой деструкции, которую можно вычислить, зная химический состав соединения. Такая особенность позволяет объяснить высокие скорости терморазложения при кратковременном интенсивном тепловом воздействии даже при сравнительно невысоких температурах. С учетом сказанного условием устойчивости термически нестабильных твердых веществ (условием отсутствия самоускорения терморазложения) является неравенство  $\langle c_{\text{эфф}} \rangle > 0$ . Процесс самовозгорания начинается при

$$c_{\text{эфф}} = Q(T) + \langle c_s \rangle (T - T_0) \leq 0. \quad (2)$$

Опишем, как реализуется приведенное условие для веществ, у которых кривые терморазложения (дериwатограммы) подчиняются уравнению  $\mu = 1 - \Theta^2$ , где  $\Theta = (T - T_{\text{н}})/(T_{\text{р}} - T_{\text{н}})$ ;  $T_{\text{н}}$ ,  $T_{\text{р}}$  — температуры начала и окончания разложения. Учитывая, что  $\mu = 1 - \alpha$ ,  $\alpha = \Theta^2$ , где  $\alpha = M_1/M_0$  — отношение массы унесенного разложившегося вещества к начальной массе  $M_0$  [7].

Конкретное аналитическое задание функции тепловыделения  $Q(T) = Q_0 \alpha(T) = Q_0 \left( \frac{T - T_{\text{н}}}{T_{\text{р}} - T_{\text{н}}} \right)^2$ , где  $Q_0$  — тепловой эффект, позволяет перейти к температурам (см. [7, 8]). Подставим значение  $Q(T)$  в условие (2), тогда получим

$$\pm Q_0 \left( \frac{T - T_{\text{н}}}{T_{\text{р}} - T_{\text{н}}} \right)^2 + \langle c_s \rangle (T - T_0) = 0.$$

Положительный первый член соответствует эндотермическим эффектам устойчивого процесса разложения, отрицательный — экзотермическим процессам. Из последнего уравнения находим условие самоускорения процесса разложения

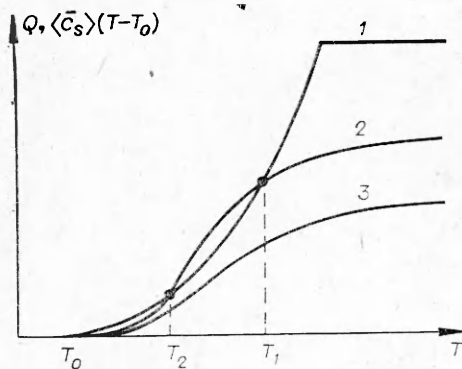
$$Q_0 \left( \frac{T - T_{\text{н}}}{T_{\text{р}} - T_{\text{н}}} \right)^2 = \langle c_s \rangle (T - T_0).$$

Решим полученное квадратное уравнение относительно искомой температуры

$$T_{1,2} = p/2 \pm \sqrt{(p^2/4) - q}, \quad (3)$$

где  $p = 2T_{\text{н}} + \langle c_s \rangle (T_{\text{р}} - T_{\text{н}})^2 / Q_0$ ;  $q = T_{\text{н}}^2 + \langle c_s \rangle T_0 (T_{\text{р}} - T_{\text{н}})^2 / Q_0$ . Поскольку  $T_2 < T_1$ , то условие начала самоускорения процесса терморазложения приобретает вид

$$T < T_2 = T_{\text{кр}}. \quad (4)$$



Графическая интерпретация полученного решения представлена на рисунке:  $T_1$  и  $T_2$  соответствуют двум точкам пересечения кривых 1 и 2. При кратковременном нагреве вещества до минимальной критической температуры  $T_{кр} = T_2$  начинается спонтанное самоускоряющееся возрастание температуры вещества. При  $T = T_1$  тепловыделение заканчивается. Важно подчеркнуть, что если  $T_{кр}$  ниже температуры, определяемой из условия Семенова  $Se \geq Se_{кр}$ , где  $Se$  — критерий Семенова, то реализуется механизм хемофазового разложения вещества, в противном случае — механизм теплового взрыва (вещество успевает разложиться еще до того, как начнутся хемофазовые превращения). Таким образом, полученное условие самовозгорания не исключает ранее предложенных критериев, а дополняет их.

Из сказанного выше ясно, что достижение  $T_{кр}$  не является достаточным условием начала хемофазового перехода. Необходимо соблюдение еще и условия достаточной кратковременности теплового воздействия, при котором реализуется механизм хемофазового перехода.

Из сказанного выше ясно, что достижение  $T_{кр}$  не является достаточным условием начала хемофазового перехода. Необходимо соблюдение еще и условия достаточной кратковременности теплового воздействия, при котором реализуется механизм хемофазового перехода.

Запишем выражение функции тепловыделения в развернутом виде с учетом кинетики процесса терморазложения, которая описывается с помощью уравнения одностадийной химической реакции  $\frac{dm}{dt} = -km$ . Интеграл этого уравнения при начальном условии  $m|_{t=0} = 1$ :

$$m = \exp\left(-\int_0^t k dt\right).$$

Тогда функция тепловыделения приобретает следующий вид [6]:

$$Q(T, t) = Q_0 \alpha(T) \exp\left(-\int_0^t k dt\right).$$

Принимая  $\alpha(T) = \Theta^2$  и повторяя выкладки, вновь приходим к решению квадратного уравнения (3), в котором значения коэффициентов несколько изменены

$$p_t = 2T_n + \langle c_s \rangle (T_p - T_n)^2 / Q_0 \exp\left(-\int_0^t k dt\right),$$

$$q_t = T_n^2 + \langle c_s \rangle T_0 (T_p - T_n)^2 / Q_0 \exp\left(-\int_0^t k dt\right).$$

Учет протекания кинетического процесса по традиционной схеме приводит в расчетах к уменьшению  $Q(T, t)$  и некоторому увеличению  $T_{кр}$ . График зависимости  $Q(T, t)$  становится более пологим. Если время нагрева достаточно велико, кривая тепловыделения 3 может пройти вообще ниже кривой теплопоглощения 2 и точки пересечения не будет. Такому случаю соответствует отрицательное число под знаком радикала и тогда температура — мнимое число. Минимальное время теплового воздействия, возбуждающего механизм хемофазового самовозгорания, определяется из условия касания кривых 1 и 2 хотя бы в одной точке. Такое условие выполняется, если подкоренное выражение обращается в нуль, т. е. при  $p_t^2/4 = q_t$ . Таким образом, дополнительным условием самовозгорания является неравенство

$$t < t_{кр},$$

в котором  $t_{кр}$  определяется из решения  $p_t^2/4 = q_t$ .

Приведенные выкладки позволяют объяснить, почему в одних веществах происходит медленное терморазложение без самоускорения (тление, медленное горение, термостарение), а в других случаях самовозгорание переходит в детонацию (бризантные вещества). Такие различия обусловлены выполнением или, наоборот, невыполнением неравенства (4). Полученные условия неустойчивости позволяют также объяснить, почему одно и то же вещество при медленном нагреве может спокойно гореть, а при резком повышении температуры или ударе возникает взрыв: если  $t > t_{кр}$ , то реакция идет преимущественно в кинетической области, и активная доля вещества успевает уменьшиться за время  $t$  настолько, что тепловыделение за счет разложения остатка оказывается недостаточным для значительного механического эффекта разлета продуктов разложения. Чтобы вызвать эффект взрыва, необходим кратковременный нагрев, удар или ударно-волновое воздействие инициирующего вещества, при котором происходит в веществе хемофазовый переход [8].

Рассмотренный вариант описания дериватограмм разлагающихся веществ уравнением  $\mu = 1 - \Theta^2$  является простейшим. Структура этого уравнения получена теоретическим путем [9] в предположении, что летучие осколки — продукты разложения — имеют одинаковые и минимальные размеры. В других случаях зависимость  $\mu(\Theta)$  резко усложняется [9, 10] и характерные температуры удается вычислить только численными методами, однако принцип расчета сохраняется. Если для данного вещества известна температура интенсивной деструкции, зависимость  $\mu = 1 - \Theta^2$  можно рассматривать просто как наиболее доступную аппроксимирующую функцию для получения решения в первом приближении.

*Поступила в редакцию 24/V 1982,  
после доработки — 17/1 1983*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
3. В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979.
4. О. Ф. Шленский. Тепловые свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973.
5. А. А. Аскадский. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
6. О. Ф. Шленский, Н. И. Ермилова. Докл. АН СССР, 1981, 261, 4.
7. Л. Н. Аксенов, А. Г. Шашков, О. Ф. Шленский. ИФЖ, 1982, XLII, 6.
8. О. Ф. Шленский, Г. Г. Мурашов. Докл. АН СССР, 1982, 264, 1.
9. О. Ф. Шленский, Е. А. Баранова. Докл. АН СССР, 1982, 266, 2.
10. О. Ф. Шленский, Г. М. Берман, Б. Ф. Хасин. Сообщ. АН ГрССР, 1977, 86, 2.

#### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ТИТАНА С САЖЕЙ И БОРОМ НА ВОЗДУХЕ

*В. А. Елизарова, В. И. Розенбанд, И. В. Бабайцев,  
В. П. Герусова, В. В. Барзыкин*

*(Черноголовка)*

Смеси титана с сажей и бором являются исходными шихтами для получения наиболее распространенных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — карбида и бориды титана [1]. Эти шихты, присутствуя на различных стадиях технологического процесса (смешение, сушка, хранение, транспортировка), являются тем более пожароопасными, что тушение их сопряжено со значительными трудностями из-за большой экзотермичности реакций образования TiC,