

четных и экспериментальных данных достаточно убедительно свидетельствует в пользу принятой для описания воспламенения конгломератов частиц модели равнодоступной реакционной поверхности.

*Поступила в редакцию
29/IX 1976,
после доработки — 17/XI 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Шевчук, А. Н. Золотко, Т. А. Яковлева.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Киев, «Вища школа», 1974, вып. 10.
2. М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, С. А. Чивилихин. ФГВ, 1974, 8, 4.
3. Д. И. Полищук, А. Н. Золотко и др.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 12. Киев — Одесса, «Вища школа», 1975.
4. Д. И. Полищук, В. Л. Великанова и др.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 14. Киев — Одесса, «Вища школа», 1976.
5. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 5, 4.
6. О. Кубашевский, Б. Голкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.
7. Ж. Бенар. Окисление металлов. М., «Металлургия», 1969.
8. Б. С. Митин, В. В. Самотейкин. ЖФХ, 1970, 2.
9. В. Г. Шевчук, А. И. Золотко, Д. И. Полищук. ФГВ, 1975, 11, 2.
10. Н. А. Фукс. Механика аэрозолей. М., Изд-во АН СССР, 1955.
11. А. Колмогоров. Докл. АН СССР, 1941, 30, 299.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ

А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин

(Москва)

Определение и изучение критических условий самопроизвольного распространения пламени — одно из важнейших направлений теории горения. При изучении горения полимеров исследовались критические концентрации (кислородный индекс) [1, 2], критические давления [3, 4] и скорость обдува [3], предельные размеры горения толстых (по сравнению с характерной шириной прогрева конденсированной фазы при горении) [5] и тонких [6] образцов полимеров.

В настоящей работе изучаются критические размеры горения тонких слоев полимеров в зависимости от толщины образца и концентрации кислорода в составе газовой смеси при давлениях ниже атмосферного. Изучены также условия затухания горения полимеров под действием инерционных перегрузок. Обсуждается взаимосвязь критических явлений при горении полимеров.

Методика эксперимента

Многие авторы при экспериментальном изучении закономерностей горения тонких слоев полимеров в качестве модельного материала выбирают бумагу [4, 7—10]. К настоящему времени накоплен значительный материал по закономерностям стационарного горения этого полимера, поэтому в данной работе также выбран этот объект исследования. Изучалось горение листов потребительской бумаги толщиной 6,5-

$\cdot 10^{-3}$ см и плотностью $0,54$ г/см³. Образцы сжигались в камере сгорания объемом 50 л (рис. 1), которая сначала откачивалась до давления 10^{-2} торр, а затем заполнялась азотом и кислородом в требуемых пропорциях до необходимого давления. Образец поджигался нихромовой спиралью, и находились скорость и устойчивость его горения. Для определения скорости распространения пламени образец зажимался между двумя металлическими прямоугольными рамками (масса рамок была значительно больше массы образца), и измерялось время, за которое фронт горения переместится на заданное расстояние. Боковые стороны рамок могли устанавливаться на различных расстояниях друг от друга в диапазоне от $0,1$ до $5,0$ см.

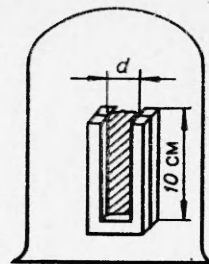


Рис. 1. Схема установки.

Для определения предельных размеров горения образец помещался между двумя рамками, имеющими V-образные вырезы, и поджигался в широкой части. Измеренное в месте самопроизвольного погасания расстояние между стенками принималось за предельный размер горения d^* .

Исследовались образцы толщиной в один слой и составленные из нескольких листов бумаги. В последнем случае листы бумаги складывались в стопку и зажимались между рамками. Воспроизводимость результатов изучения горения образцов, составленных из одного или нескольких листов бумаги, составляла 3% по скорости и 5% по предельному размеру горения.

Предельные размеры горения

Визуальное наблюдение процесса распространения пламени по образцу полимера, зажатого между двумя металлическими рамками с V-образными вырезами и подожженного в широкой части, показало, что граничащие с рамками слои полимера остаются несгоревшими, а граница видимого газового пламени находится на некотором расстоянии от стенок рамок и от несгоревшего слоя полимера. Ширина несгоревшего пограничного слоя образца a и расстояние от стенок до видимого пламени b пропорциональны друг другу и увеличиваются с понижением давления или концентрации кислорода в составе атмосферы. По мере выгорания образца и соответственного уменьшения расстояния между стенками d пограничные негорящие слои сходятся и образец затухает.

Измерение скорости распространения пламени сверху вниз в зависимости от ширины образца (расстояния между боковыми стенками) показало, что при достаточно большой ширине образца эта скорость не зависит от последней. Начиная с некоторой ширины становится заметным уменьшение скорости распространения и после того, как ширина d достигает некоторого критического значения d^* , устойчивое распространение пламени становится невозможным. При $d < d^*$ пламя между боковыми стенками не распространялось. Вблизи предельных размеров горения скорость распространения пламени имеет конечную величину (рис. 2). Аналогичные зависимости скоростей распространения пламени от ширины образца наблюдались также при горении бумаги различ-

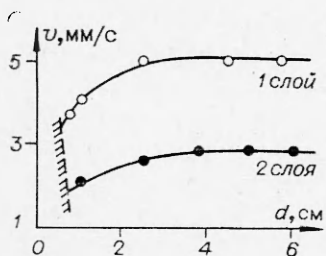


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от ширины образца (расстояния между теплоотводящими стенками) при $p=1$ атм и содержании кислорода $Y=0,21$.

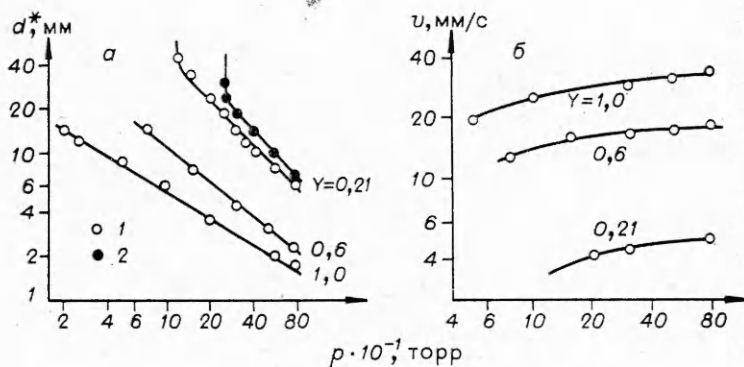


Рис. 3. Зависимость предельных размеров горения (а) и скорости распространения пламени вдали от пределов (б) от давления.
1 — однослойный образец, 2 — двухслойный образец.

ной толщины, полимерных тонких пластин и пленок, хлопчатобумажных, шерстяных и синтетических тканей в окислительной атмосфере различного состава и давления. Падение скорости распространения пламени при уменьшении ширины образцов бумаги наблюдалось также в [4, 7, 8], однако в этих работах критические размеры горения не изучались.

Предельный размер горения уменьшается при повышении давления p и увеличении содержания кислорода Y в составе газовой смеси (рис. 3, а) и хорошо аппроксимируется зависимостью

$$d^* \approx 20/Yp^{0.75}.$$

Здесь d^* выражено в сантиметрах, а p — в торрах.

Уменьшение давления приводит к постепенному росту предельного размера горения, однако при давлениях ниже критического ($p < p^*$) предельный размер резко возрастает и можно считать, что горение становится невозможным при сколь угодно большом размере образца. При горении однослойного образца ($Y=0,21$), $p^*=120$ торр, а двухслойного — $p^*=250$ торр (см. рис. 3, а).

При увеличении толщины образца (количество слоев бумаги) до некоторой величины δ_1 , зависящей от состава атмосферы, предельные размеры горения практически не меняются; при росте толщины образца от δ_1 до δ_2 эти размеры возрастают, а при $\delta > \delta_2$ критический размер опять не зависит от толщины образца (рис. 4, а).

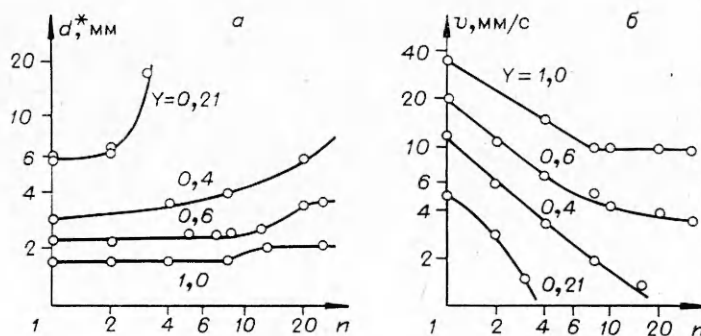


Рис. 4. Зависимость предельных размеров горения (а) и скорости распространения пламени (б) от количества слоев n образца при $p=1$ атм.

При $Y=0,21$ горение образцов с $n>3$ становится невозможным при любой ширине образца (рис. 4, а), т. е. достигается критическая толщина δ^* , которая зависит от вида полимера, его температуры T_0 , состава и давления атмосферы и может быть бесконечной. Это означает, что толстый слой полимера в данных условиях способен гореть.

Скорость распространения пламени по тонкому слою полимера вдали от предельных размеров горения слабо зависит от давления газовой смеси (см. рис. 3, б), пропорциональна концентрации кислорода в ее составе и обратно пропорциональна толщине образца $v \approx 3,5 Y/n$, а по толстому слою не зависит от толщины (см. рис. 4, б), что находится в соответствии с известными результатами [7]. Переход от закономерностей горения тонкого слоя к закономерностям толстого для $v(\delta)$ и $d^*(\delta)$ происходит при одной и той же толщине образца (см. рис. 4).

Условие прекращения горения вблизи предельного размера

Для анализа явления предельных размеров горения полимеров необходимо обсудить некоторые особенности механизма их горения. При распространении пламени по полимеру в окислительной атмосфере происходит передача части тепла, освобожденного в результате химических реакций горения, ближним слоям поверхности полимера. Этот поток тепла приводит к увеличению температуры поверхности и повышению скорости пиролиза. Горючие продукты разложения окисляются в зоне горения кислородом с выделением тепла, необходимого для поддержания процесса распространения пламени. Скорость распространения пламени определяется процессами, происходящими в узкой зоне на передней кромке (носике) пламени [11].

Вдали от носика пламени квазистационарная скорость выгорания полимера определяется диффузионными процессами и практически не зависит от химической кинетики, т. е. протекает в диффузионной области, где и выгорает основная масса полимера. Скорость выгорания в этой области зависит от расстояния до носика. Действительно, неравномерность выгорания поверхности полиметилметакрилата при распространении пламени экспериментально наблюдалась в работе [12].

Минимальное расстояние y между зоной химических реакций горения в газовой фазе и поверхностью полимера в районе носика пламени (характерная ширина прогрева газовой фазы) в соответствии с теорией горения перемешанных газов [13] не может стать меньше некоторой величины y_0 , при меньшем расстоянии пламя гасится слишком большим потоком холодных компонентов.

В этой области скорость выгорания полимера так же, как и скорость горения перемешанной газовой смеси, определяется химической кинетикой и диффузией. В данной работе такой режим горения будем называть диффузионно-кинетическим. Массовая скорость выгорания полимера вблизи носика пламени (где $y \approx y_0$) имеет максимальное значение и в соответствии с [13] пропорциональна массовой скорости горения перемешанной стехиометрической газовой смеси продуктов разложения полимера и окислителя.

Наблюдаемое в настоящей работе прекращение горения полимера происходит из-за относительного увеличения теплотерь из зон горения в стенки и потери устойчивости горения, поэтому при анализе явления предельного размера горения можно ограничиться лишь этими потоками тепла (и не рассматривать потоки, перпендикулярные поверхности образца).

Теплопотери в стенках при горении полимеров могут происходить через газовую и конденсированную фазы. Отношение потока тепла в стенку через конденсированную фазу полимера q_k к потоку тепла через газовую фазу q_r пропорционально отношению толщины образца δ к характерной ширине прогрева газовой фазы при горении. Поэтому при достаточно малой величине δ/y можно пренебречь потоком тепла через конденсированную фазу. Условие малости q_k/q_r имеет вид

$$q_k/q_r \approx \lambda_k (T_w - T_0) \delta / \lambda_r (T_r - T_0) y < 1, \quad (1)$$

где λ_r, λ_k — теплопроводность газа и к-фазы; T_r, T_w, T_0 — температуры горения, поверхности и начальная. Следовательно, в случае горения тонких слоев полимеров при выполнении (1) можно считать, что теплопотери в стенку происходят только из газовой фазы и именно ими обусловлено погасание полимера вблизи предельного размера горения.

Наблюдение явления предельного размера горения показывает, что погасание полимеров всегда определяется условиями в районе носика пламени [5], где скорость выгорания максимальна и пропорциональна массовой скорости горения перемешанной стехиометрической газовой смеси продуктов разложения полимера и окислителя атмосферы. Поэтому в случае горения тонкого слоя полимера условие предельного размера можно получить из соображений размерностей, подобно работе [14]. На пределе при $T_w/T_0 = \text{const}$

$$d/y_0 \approx du/\nu \approx f(E/RT_r, T_r/T_0, \kappa/D, \nu/\kappa),$$

где ν, κ, D — коэффициенты вязкости, температуропроводности и диффузии газа; E — энергия активации газозависимых реакций горения; R — универсальная газовая постоянная; T_w — температура стенки.

Для данного сорта полимера отношение констант $\nu/\kappa, \kappa/D, \nu/D$ обычно близко к единице, а T_r при изменении давления и состава атмосферы меняется значительно меньше, чем u, d, κ , поэтому в первом приближении получим критерий на пределе

$$ud/\kappa = c(\rho u) d/\lambda = Pe = \text{const}, \quad (2)$$

где c, ρ — теплоемкость и плотность газа; Pe — число Пекле; (ρu) — характерная массовая скорость при горении полимера. Критерий (2) совпадает по форме с критерием предела для перемешанных газовых систем [14].

Использование критерия (2) для определения устойчивости горения тонких слоев полимеров осложнено тем, что гетерогенное горение полимеров характеризуется не одной скоростью, а целым спектром значительно отличающихся по абсолютной величине скоростей, а именно скоростью распространения пламени по поверхности и скоростями выгорания полимера в различных участках поверхности. Выше показано, что в критерий (2) должна входить массовая скорость сгорания стехиометрической смеси в районе носика пламени, пропорциональная максимальной скорости выгорания полимеров.

Проведем сравнение критерия (2) с опытными данными. Величина d^* для тонкого слоя не должна зависеть от толщины образца, что находится в согласии с опытом (см. рис. 4, а). Когда толщина образца достигает некоторой величины, зависящей от состава атмосферы и давления, толщина слоя перестает удовлетворять условию (1) и становятся существенными теплопотери из конденсированной фазы. Суммарные теплопотери возрастают, что приводит к увеличению предельного раз-

мера горения. Для толстого слоя полимера критический размер больше, чем для тонкого, и также не зависит от толщины. Независимость критического размера горения от толщины для толстого слоя объясняется тем, что толщина этого слоя не влияет на горение. В некоторой промежуточной области предельный размер возрастает с толщиной образца.

При росте давления массовая скорость горения (ρu) возрастает и поэтому, согласно (2), $d^* \sim 1/p^m$, где $m > 0$. Опыты показали, что при различных концентрациях m изменяется от 0,5 до 1. Критический диаметр горения перемешанных газов также обратно пропорционален давлению в степени 0,5—1 [14]. Поскольку (ρu) возрастает с концентрацией кислорода, d^* должен уменьшаться с ростом концентрации, что и наблюдается в опытах (см. рис. 3, а, 4, а).

Опыт показал, что $d^* \sim 1/p^{0,75} \cdot Y$. Этот результат дает информацию о закономерностях изменения массовой скорости горения стехиометрической смеси продуктов разложения целлюлозы с кислородом в зависимости от давления и состава газовой атмосферы, а именно $\rho u \sim p^{0,75} Y$.

Таким образом, критерий (2) удовлетворительно объясняет экспериментальные данные по предельному размеру горения тонких слоев. Скорость распространения пламени по тонким слоям полимеров на пределе имеет конечную величину и несколько меньше, чем скорость при больших размерах образца (см. рис. 2). Подобные закономерности имеют место также при горении перемешанных смесей, что объясняется сильной аррениусовской зависимостью скорости химических реакций горения от температуры [14].

Предельные перегрузки при горении полимеров

Известно, что закономерности горения полимеров «сверху вниз» и «снизу вверх» существенно различны [7], что свидетельствует о влиянии гравитационных сил. В настоящей работе исследовалось влияние перегрузок до 300 *g* на горение тонких слоев полимеров.

Образцы бумаги, закрепленные между двумя прямоугольными металлическими рамками с размером отверстия 3×5 см, сжигались в центрифуге диаметром 40 см и объемом 10 л. В центрифуге можно было создавать перегрузки величиной от 1 до 300 *g*. Для обеспечения вращения газовой атмосферы внутри центрифуги были установлены радиальные лопасти. Опыты проводились в атмосфере воздуха ($Y=0,21$) при давлении 1 атм. После раскручивания центрифуги образец поджигался с помощью нихромовой спирали.

Опыты показали, что при некотором ускорении происходит срыв горения, и при большем уровне ускорений горение полимеров становится невозможным. Величина критического значения перегрузок сильно зависит от направления распространения пламени и от толщины образца. Срыв горения в случае распространения пламени «сверху вниз» (в радиальном направлении от центра) по однослойному образцу бумаги происходит при 5*g*, а по двухслойному — при 2,5*g*. При распространении пламени «снизу вверх» (в радиальном направлении к центру) соответствующие значения критических перегрузок составляют 100 и 70*g*. При установке образца в плоскости вращения центрифуги направление распространения пламени «снизу вверх» несколько отлично от радиального из-за кориолисова ускорения.

Ускорения оказывают гасящее действие и на горение других систем. Под их влиянием прекращается горение перемешанных газов [15,16] и летучих ВВ [17].

Область устойчивого горения полимеров

Опыт показывает, что изменение многих параметров, определяющих горение, вызывает срыв или потерю устойчивости горения. Детально теория пределов горения разработана только для случаев одномерного горения перемешанных газовых смесей при наличии теплопотерь на стенках и теплопотерь излучением [14] гомогенных порохов и взрывчатых веществ [18,19].

В случае полимеров задача значительно осложняется из-за двумерности и диффузионного характера процесса горения. Ограничимся рядом качественных соображений о гашении полимеров. Погасание полимера всегда происходит в диффузионно-кинетической области горения, так как здесь горение весьма чувствительно к изменению температуры и к теплопотерям в отличие от горения в диффузионной области. Если это режим распространения пламени по полимеру, то погасание происходит в районе носика пламени; если же горение полимера везде протекает в диффузионной области (например, кусок полимера, охваченный пламенем), то при приближении к пределу отдельные участки пламени (или все пламя) переходит в диффузионно-кинетическую область, а уже затем происходит погасание. Переход из диффузионной области в диффузионно-кинетическую происходит или из-за уменьшения времени диффузии (например, в случае срыва пламени внешним или конвективным потоком), увеличения времени химических реакций (например, вследствие уменьшения концентрации окислителя в составе газовой атмосферы), или из-за одновременного сближения этих времен. После перехода в диффузионно-кинетическую область при дальнейшем ухудшении условий горения (т. е. увеличение времени реакции и уменьшение времени диффузии) пламя срывается из-за разбаланса теплопотерь и теплоприхода.

Этот разбаланс может быть, в частности, вызван теплопотерями излучением, кондуктивными и конвективными теплопотерями в стенки, влиянием естественной и вынужденной конвекции, а также потерей устойчивости горения вследствие потока тепла в конденсированную фазу. При изменении условий горения, вообще говоря, происходит одновременное изменение нескольких параметров, вызывающих гашение полимера, поэтому область устойчивости горения в общем случае имеет следующий вид:

$$f(Y, p, g, \delta, T_0, \alpha_i) = \text{const},$$

где α_i — параметры, характеризующие полимер.

В настоящей работе, в частности, установлено, что для тонких слоев целлюлозы кислородный индекс, размер и давление связаны соотношением

$$Ydp^{0.25} = \text{const}.$$

Поступила в редакцию
19/VIII 1976,
после доработки — 11/X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Fristrom. J. Fire and Flammability, 1974, 5 (October), 289.
2. P. R. Johnson. J. Appl. Polymer Science, 1974, 18, 2, 491.
3. L. Krishnamurthy. Combustion Science and Technology, 1975, 10, 1—2, 21.
4. A. F. Frey, J. S. T'ien. Combustion and Flame, 1976, 26, 2, 257.
5. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Докл. АН СССР, 1976, 288, 6, 1395.
6. К. Коматиya. J. Fire and Flammability, 1973, 4, 2, 82.
7. R. S. Magee, R. F. McAlevy III. J. Fire and Flammability, 1971, 2 (October), 271.

8. M. Sibulkin, W. Ketelhut, S. Feldman. Combustion Science and Technology, 1974, 9, 2, 75.
9. A. S. Campbell. J. Fire and Flammability, 1974, 5, (July), 167.
10. T. Hirano, S. Noreikis, T. Waterman. Combustion and Flame, 1974, 23, 1, 83.
11. W. A. Sirignano. Combustion Science and Technology, 1972, 6, 2, 95.
12. M. Sibulkin, A. Hansen. Combustion Science and Technology, 1975, 10, 1—2, 85.
13. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, XIX, 10, 1199.
14. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
15. А. Д. Марголин, В. П. Карпов, Е. С. Северин. ФГВ, 1973, 9, 6, 862.
16. В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
17. Э. А. Штессель, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1973, 9, 6, 855.
18. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
19. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5, 661.

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ СВИНЦОВО-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ПОРОХОВ

А. С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев

(Москва)

Известно, что наиболее эффективными катализаторами горения баллистических порохов являются комбинированные добавки, состоящие из соединений меди и свинца. Последние в индивидуальном виде могут существенно ускорять горение порохов, в то время как медьсодержащие вещества в большинстве случаев почти не увеличивают скорость горения, но значительно усиливают влияние свинцовых катализаторов. При этом эффективность действия комбинированного катализатора сильно зависит от соотношения его компонентов и состава пороха [1, 2]. Такое неаддитивное влияние соединений свинца и меди — одна из интереснейших закономерностей катализа горения порохов. Однако механизм действия комбинированных добавок совершенно неясен, и в этом отношении имеются лишь отдельные предположения.

В [3] отмечается, что указанные соединения катализируют процессы, протекающие в различных зонах горения, но конкретный механизм действия добавок и причины неаддитивности совместного их влияния не обсуждаются. В отношении влияния окиси свинца имеются различные гипотезы. На основании изучения разложения порохов и нитроцеллюлозы (НЦ) предполагается [4, 5], что увеличение окислами свинца скорости горения связано с изменением направления распада компонентов пороха. В результате в газах увеличивается содержание двуокиси углерода, обладающей наибольшей из продуктов горения теплотой образования, и закиси азота, реакционная способность которой при горении выше, чем двуокиси и окиси азота. Такая гипотеза позволяет объяснить многие факты, в частности повышенное сажеобразование при горении порохов с PbO, которое с других позиций, например приведенных в [3, 6], понять трудно. Представлений о механизме влияния CuO вообще почти нет, что не дает возможности судить о механизме действия комбинированного катализатора.

В данной работе на основании литературных данных по каталитической способности окиси меди в реакциях окисления с участием веществ, образующихся при горении, и по результатам изучения ее влияния на термическое разложение НЦ и нитроглицерина (НГЦ) (как это