

10. Смирнов Н. Н. Распространение конвективного горения в двухфазных системах с продольной пористостью и переход в режим недосжатой детонации // Там же.— 1987.— 23, № 3.— С. 58.
11. Вилюнов В. Н., Ищенко А. Н., Хоменко Ю. П. О детерминированной модели конвективного горения пористых систем // Там же.— 1988.— 24, № 5.— С. 40.
12. Митрофанов В. В. Теория детонации.— Новосибирск: Наука, 1982.
13. Зверев И. Н., Смирнов Н. Н. Газодинамика горения.— М.: Изд-во МГУ, 1987.

г. Москва

Поступила в редакцию 27/X 1989,
после доработки — 26/XI 1990

УДК 536.46 + 543.51

В. М. Николаев, К. П. Кузьменко, В. А. Меркулов

ВЛИЯНИЕ ВИДА ИНЕРТНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрено влияние вида инертного разбавителя в окислительной атмосфере на температуру пламени, градиент температуры у поверхности материала, скорость выгорания в кристаллических условиях горения ПММА. Показано, что температура пламени практически не зависит от вида инертного разбавителя. Градиент температуры возрастает с увеличением числа Le окислительной атмосферы. Предельная массовая концентрация кислорода имеет функциональную связь с теплоемкостью инертного разбавителя. Скорость выгорания полимера зависит от коэффициента теплопроводности и теплоемкости инертного разбавителя, числа Грасгофа и от массопереноса.

Исследование предельных условий — одна из наиболее важных задач в теории горения, разработке методов оценки горючести материалов и средств пожаротушения. Теоретические модели предельных условий горения полимеров [1—3] требуют совместного решения уравнений тепло- и массопереноса и химической кинетики, что связано с принятием различного рода допущений и предположений. Выявить правомерность упрощений возможно только в результате сопоставления теоретической и экспериментальной структур пламени.

В настоящее время экспериментально установлены предельные условия по концентрации кислорода, давлению, скорости натекающего потока, толщине материала и т. п. при горении полимеров в основном в азотно-кислородной среде [4]. Исследование предельных условий горения в окислительной атмосфере с различными инертными разбавителями, а также распределения температур в зоне пламени и скорости выгорания в этих условиях практически отсутствуют.

В данной работе экспериментально изучено влияние вида инертного разбавителя в окислительной атмосфере на температуру пламени, градиент температуры у поверхности материала, скорость выгорания и предельную для горения концентрацию кислорода в условиях естественно-конвективного движения газовой среды.

Эксперименты проводились на сферических образцах ПММА диаметром 10 мм, которые закреплялись на керамической сололке наружным диаметром 1,2 мм. Температура газовой и к-фазы измерялась вольфрам-рениевыми (BP5/BP20) термопарами П-образной формы, покрытые пленкой проплавленного диоксида кремния. Специальное устройство обеспечивало возвратно-поступательное перемещение термопарного зонда. Погрешность измерения температуры пламени термопарой определялась в соответствии с [5]. Диаметр термопарной проволоки и скорость перемещения зонда выбирались из условия, чтобы наибольшая погрешность в области максимального градиента температуры не превышала ± 70 К. Скорость выгорания определялась по изменению массы образца. Масса ПММА непрерывно измерялась тензобалкой, к которой прикреплялась керамическая сололка с образцом (погрешность измерения не превышала 0,8 % от первоначальной массы полимера). Сигналы термопар и тензодатчиков регистрировались шлейфовым осциллографом Н-117. За пре-

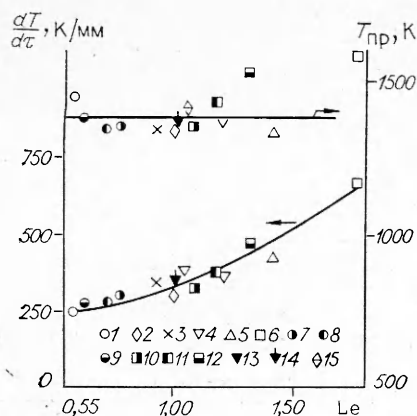


Рис. 1. Зависимость $T_{пр}$ и $\frac{dT}{dr}$ от Le .

1 — He; 2 — N_2 ; 3 — Ar; 4 — CO_2 ; 5 — CF_4 ; 6 — SF_6 ; 7 — 22 % He + 78 % N_2 ; 8 — 30 % He + 70 % N_2 ; 9 — 49 % He + 51 % N_2 ; 10 — 6 % SF_6 + 94 % N_2 ; 11 — 10 % SF_6 + 90 % N_2 ; 12 — 22 % SF_6 + 78 % N_2 ; 13 — 20 % CO_2 + 80 % N_2 ; 14 — 22 % CO_2 + 78 % N_2 ; 15 — 40 % CO_2 + 60 % N_2 .

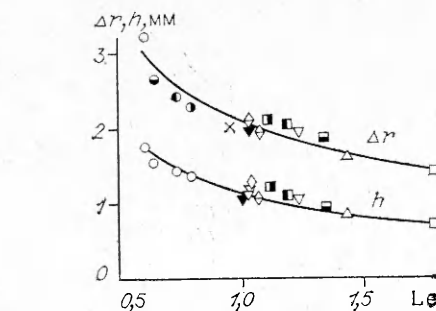


Рис. 2. Зависимость Δr и h от Le (обозначения аналогичны рис. 1).

дельную концентрацию кислорода $c_{пр}$ принималась минимальная объемная концентрация кислорода в окислительной атмосфере, ниже которой прекращалось самостоятельное горение полимера.

В состав окислительной атмосферы входили кислород и один из следующих инертных газов: аргон, азот, гелий, диоксид углерода, гексафторид серы и тетрафторуглерод, а также смесь этих газов. При этом число Льюиса $Le = D/a$ искусственной атмосферы изменялось в диапазоне 0,61—1,79 (D и a — коэффициенты диффузии и температуропроводности).

На рис. 1 показано максимальное значение температуры пламени $T_{пр}$ и градиента температуры у поверхности образца $\frac{dT}{dr}$ в условиях горения ПММА, близких к предельным в окислительной атмосфере, с различными инертными разбавителями. Видно, что в критических условиях горения полимера $T_{пр} = 1380 \pm 60$ К и не зависит от вида инертного разбавителя. Исключением является атмосфера с присутствием гексафторида серы. Введение этого газа в окислительную среду увеличивает температуру пламени, которая в этой смеси составляет 1580 К.

Градиент температуры у поверхности полимерного образца возрастает с увеличением Le . Как отмечалось выше, $T_{пр}$ в условиях горения полимера, близких к предельным, практически не зависит от вида инертного разбавителя. Следовательно, на величину $\frac{dT}{dr}$ должно влиять только изменение расстояния между зоной пламени и поверхностью образца. Этот вывод подтверждается результатами экспериментальных исследований, представленных на рис. 2. Видно, что расстояние между поверхностью полимера и зоной с максимальной температурой пламени Δr и толщина зоны химической реакции h уменьшаются с увеличением числа Le газовой среды. При оценке h принималось, что температура в этой зоне изменяется слабо и химическая реакция происходит в узком температурном интервале $RT_{пр}^2/E$ [1]. Для определения h значение энергии активации газофазной реакции ПММА $E = 180$ кДж/моль.

Величина Le устанавливает соотношение между потоком реагентов в зону химической реакции и теплоотводом из нее. При введении в окислительную атмосферу инертного газа, способствующего увеличению коэффициента диффузии по отношению к коэффициенту температуропроводности, $\frac{dT}{dr}$ возрастает, а Δr и h уменьшаются. Однако, как показывают результаты экспериментальных исследований, представленных в таблице, число Le не является параметром, с помощью которого можно установить связь между предельной объемной концентрацией кислорода для полимера и видом инертного разбавителя в окислительной атмосфере.

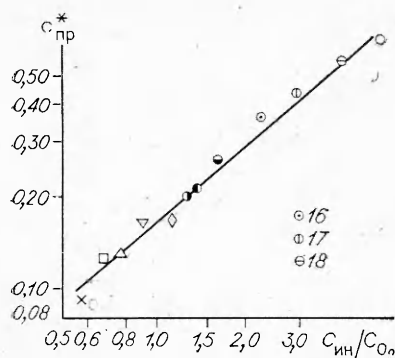


Рис. 3. Зависимость $c_{пр}^*$ от $\frac{C_{ин}}{C_{O_2}}$ (обозначения 1—15 см. на рис. 1).

16 — 71 % He + 29 % N₂; 17 — 83 % He + 17 % N₂; 18 — 94 % He + 6 % N₂.

Из таблицы видно, что $c_{пр}$ возрастает как с увеличением, так и с уменьшением Le. Кроме того, в газовых средах с $Le \approx 1$, в состав которых входят инертные разбавители с различными теплофизическими параметрами, величина $c_{пр}$ может отличаться в ~ 2 раза.

Как показано на рис. 3, предельная массовая концентрация кислорода $c_{пр}^*$ есть функция теплоемкости инертного разбавителя $C_{ин}$. Данные экспериментальных исследований достаточно хорошо описываются зависимостью в виде

$$c_{пр}^* = K \left(\frac{C_{ин}}{C_{O_2}} \right)^{0,82}.$$

Здесь C_{O_2} — теплоемкость кислорода; K — коэффициент пропорциональности, который зависит от индивидуальных свойств полимера; для ПММА $K = 0,16$. Полученная зависимость позволяет также обобщить данные [6].

Установленная функциональная связь между предельной массовой концентрацией кислорода и теплоемкостью инертного разбавителя позволяет прогнозировать выбор оптимального огнетушащего вещества.

Скорость выгорания ПММА $\dot{m}$ в условиях, близких к предельным, в смеси кислорода с инертным газом возрастает в ряду (см. таблицу): аргон, азот, диоксид углерода, тетрафторуглерод, гексафторид серы, гелий. Зависимость скорости выгорания сферического образца ПММА от вида инертного газа в окислительной атмосфере (рис. 4) удовлетворительно описывается выражением

$$\frac{\dot{m} C_{ин} r}{\lambda_{ин}} = K Gr^{1/4} \ln(1 + B).$$

Здесь r — радиус сферы; $Gr = \frac{\rho g (T_{пр} - T_0) r^3}{T_0 \nu^2}$ — число Грасгофа; ν — коэффициент кинематической вязкости; $\lambda_{ин}$ — коэффициент теплопроводности инертного газа; $B = \frac{(c_{пр}^*/\varphi) Q Le^{0,5} - C_{ps}(T_s - T_0)}{L}$ — число массо-

Параметры	Ar	N ₂	He	CO ₂	CF ₄	SF ₆
$c_{пр}$	0,11	0,16	0,18	0,23	0,30	0,40
Le	1,0	1,0	0,6	1,2	1,4	1,9
$\dot{m} \cdot 10^3$, кг/(м ² ·с)	1,16	1,54	2,40	1,9	1,97	2,20

Рис. 4. Зависимость $\frac{\dot{m} C_{ин} r}{\lambda_{ин}}$ от $Gr^{1/4} \ln(1 + B)$ (обозначения аналогичны рис. 1).

переноса; φ — стехиометрический коэффициент; Q — теплота сгорания; L — теплота газификации; C_p — теплоемкость; T_s — температура к-фазы полимера; T_0 — температура окружающей среды.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что в критических условиях диффузионного горения полимера распределение температур и скорость выгорания материала зависят от теплофизических свойств инертного разбавителя в окислительной атмосфере. Предельная массовая концентрация кислорода имеет функциональную связь с теплоемкостью инертного разбавителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбанин С. С. // Докл. АН СССР.— 1977.— 235, № 5.— С. 1110.
2. Chung S. H., Law C. K. // Comb. Flame.— 1983.— 52, N 1.— P. 59.
3. Рыбанин С. С., Соболев С. Л. // Хим. физика.— 1986.— 5, № 5.— С. 680.
4. Асеева Р. М., Заяков Г. Е. Горение полимерных материалов.— М.: Наука, 1981, с. 280.
5. Кузьменко К. П. и др. // Изм. техника.— 1988.— № 2.— С. 40.
6. Martin F. J. // Comb. Flame.— 1968.— 12, N 2.— P. 125.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 20/IX 1989

УДК 546

К. Л. Епишин, А. Н. Питюлин

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ $Zr + C$

Изучено горение системы $Zr + C$. Выявлены основные факторы, определяющие параметры горения реакционной смеси. Скорость и максимальная температура горения во многом определяются маркой применяемого порошка циркония. Получены зависимости параметров горения системы $Zr + C$ от содержания компонентов и времени смешения шихтового состава, относительной плотности и диаметра исследуемого образца.

Карбид циркония относится к числу наиболее тугоплавких соединений, а некоторые сложные композиции на его основе (типа $4ZrC + HfC$, $4ZrC + TaC$) обладают температурой плавления $T_{пл} > 4000^\circ C$. Высокий тепловой эффект реакции образования карбида циркония свидетельствует, что подобные композиционные материалы могут быть синтезированы методом СВС [1, 2]. Однако литературные данные содержат крайне мало сведений о закономерностях горения системы $Zr + C$ [3, 4], без выявления которых невозможно определить оптимальные условия получения тугоплавких композиций. В цели настоящей работы входило изучение влияния различных параметров на закономерности взаимодействия Zr с C в режиме горения.

Для приготовления шихтовых составов использовались порошки циркония марок ПЦрК-1, ПЦрК-3, ПЦрН-В (см. таблицу) и сажка марки ПМ-15ТС. Порошкообразные компоненты смешивались в стальных шаровых мельницах в среде технического этилового спирта. Шихта просушивалась в шкафу типа ШСВА-2,4 и формовалась на ручном гидравли-

Марка порошка	ТУ	Содержание Zr, %		Остаток на сите 0045, %	Н ₂ , %	T _{max} (°C) при d, мм					u (см/с) при d, мм				
		общее	активное			5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
ПЦрК-1	48-4-234-84	98,2	96,4	48	0,11	2200	3000	3000	3000	—	1,9	3,6	3,6	3,6	—
ПЦрК-3	48-4-234-84	96,8	91,3	50	0,14	1950	2550	2800	2800	2800	1,1	2,4	2,9	2,9	2,9
ПЦрН-В	48-4-376-84	93,8	68,9	40	0,26	*	*	1800	2200	2200	*	*	0,35	1,0	1,0

Примечание. $\theta = 60-65^\circ$, $\tau = 2$ ч для ПЦрК-1, ПЦрК-3 и 40 ч для ПЦрН-В; * — горения нет.