

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1971, **199**, 646.
2. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950.
3. J. Mausak, V. Verneker. Proc. Roy. Soc., 1968, **A307**, 303.
4. A. Ioffe. Ann d. Phys., 1923, **72**, 461.
5. J. Frenkel. Zs. f. Phys., 1926, **35**, 652.
6. W. Schottky. Z. Phys. Chem., 1935, **29**, 335.
7. Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1970, **6**, 3.
8. P. Jacobset al. Chem. Rev., 1969, **69**, 551.
9. A. K. Galvey, P. W. Jacobs. J. Chem. Soc., 1959, **40**, 33; Trans. Farad. Soc., 1960, **56**, 581.
10. P. Fowler, E. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1952, p. 384.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
12. Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 1961, **2**, 305.
13. В. К. Боболев, А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, **5**, 121; 1964, **3**, 153.
14. W. Jost. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. N. Y., 1952, 149.

УДК 536 · 46

СКОРОСТЬ ВЫГОРАНИЯ ПЛАСТИНЫ ГОРЮЧЕГО, КОНТАКТИРУЮЩЕЙ СО СЛОЕМ ТВЕРДОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

Б. Ф. Широков, Н. Н. Бахман
(Москва)

В работах [1—3] был обнаружен и исследован неизвестный ранее режим распространения пламени вдоль поверхности контакта сколь угодно толстых слоев твердых горючих и окислителей. В этих, а также последующих работах [4—8] исследована зависимость скорости пламени u (скорости распространения «носика» пламени) от природы горючего и окислителя, толщины слоев, плотности слоя окислителя, давления. Горению слоевых систем посвящен также ряд теоретических работ [9—13].

При сопоставлении экспериментальных и теоретических результатов существенный интерес представляет форма выемки, образующейся в слоях горючего и окислителя в ходе горения. В работе [2] была измерена форма выемки в пластине полиметилметакрилата (ПММА), контактировавшей со слоем KClO_4 . Эти опыты были проведены при атмосферном давлении.

В данной работе измерена форма выемки в пластинах ПММА и полистирола (ПС), горевших в контакте с KClO_4 при повышенных давлениях ($p=5\div 30$ атм). Помимо давления варьировалась также плотность слоя окислителя $\rho_{\text{ок}}$.

Методика проведения опытов

Заряд представлял собой стальную кювету (с внутренним сечением 15×15 мм и высотой 20 мм), у которой лишь передняя стенка была изготовлена из ПММА или ПС. Толщина пластины ПММА 6 мм, ПС

7 мм. Толщина слоя горючего, выгоравшего в ходе опыта, не более 1,5 мм. Окислитель запрессовывался в кювету до заданной плотности.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Заряд поджигался с помощью нихромовой спирали одновременно вдоль всей линии контакта горючее — окислитель на верхнем торце. Через заданный промежуток времени, который устанавливался с помощью реле в пределах $0 \div 2$ сек с шагом 0,1 сек, давление в бомбе резко сбрасывалось (со скоростью $\sim 4 \cdot 10^3 \div 10^4$ атм/сек) и заряд затухал. Установка для гашения зарядов была аналогична установке, разработанной В. Н. Маршаковым [14], однако диаметр канала в клапане сброса был значительно увеличен (до 48 мм), чтобы обеспечить надежное гашение зарядов с большой и неоднородной поверхностью горения.

Погашенные пластины горючего обмерялись на микроскопе с микрометрической подачей по трем взаимно перпендикулярным осям. Шаг по горизонтали был взят равным $0,1 \pm 0,01$ мм; глубина выемки измерялась с точностью $\pm 0,002$ мм.

В предварительных опытах с помощью фоторегистра была измерена скорость пламени вдоль поверхности горючее — окислитель $u = f(p; \rho_{ок})$.

Результаты опытов

Профиль выемки. На рис. 1, а, б показаны усредненные (по 4—5 измерениям) профили выемки в пластинах ПММА и ПС. Глубина выемки (на данном расстоянии от «носика») тем меньше, чем выше скорость распространения пламени u . При этом u увеличивалась за счет: 1) роста давления (рис. 1, а); 2) уменьшения плотности слоя окислителя (рис. 1, б); 3) в опытах, проведенных в работе [2], за счет уменьшения толщины слоя окислителя.

Угол выгорания. Обозначим через φ угол («угол выгорания») между касательной к профилю выемки в данной точке x, y и осью x (рис. 2).

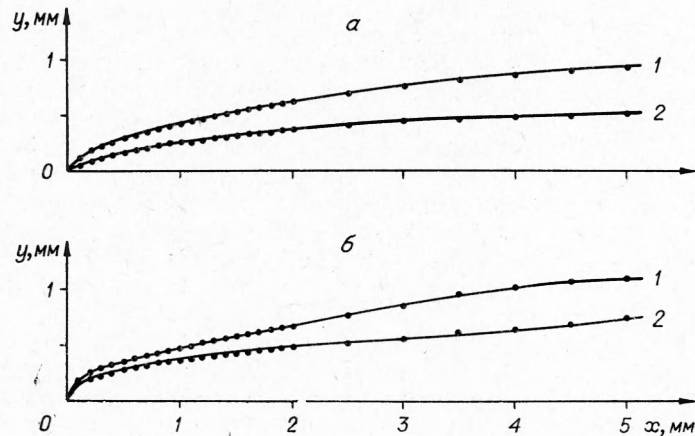


Рис. 1. Профиль выемки в пластинах полимеров, горевших в контакте со слоем $KClO_4$. Ось x направлена вдоль первоначальной поверхности пластины; пламя распространялось вдоль оси x в сторону $x \rightarrow \infty$.

а) Полимер — ПС, $\rho_{ок} \approx 1,67$ г/см³: 1 — $p=5$ атм, $u=0,85$ мм/сек; 2 — $p=30$ атм, $u=4,08$ мм/сек; б) Полимер — ПММА, $p=10$ атм; 1 — $\rho_{ок} = 1,88$ г/см³, $u=1,74$ мм/сек; 2 — $\rho_{ок} = 1,55$ г/см³, $u=1,95$ мм/сек.

Таблица 1

Средний угол выгорания в пластинах полимеров, горевших в контакте со слоем KClO_4

Горючее	$\rho_{\text{ок}}, \text{г/см}^3$	$p, \text{атм}$	$u, \text{мм/сек}$	$\bar{\varphi}$ при x (мм)			
				0,1÷1	0,1÷2	0,1÷4	0,1÷6
ПММА	1,88	10	1,74	16°7'	13°36'	12°11'	8°42'
	1,78	10	1,80	15°32'	12°44'	9°29'	8°35'
	1,64	10	1,87	13°43'	10°9'	8°28'	7°38'
	1,55	10	1,95	11°55'	9°32'	7°28'	6°51'
	1,85	5	1,65	17°35'	14°34'	12°21'	10°16'
		10	1,72	17°51'	14°44'	11°35'	9°49'
		15	2,03	15°32'	12°44'	10°29'	8°28'
		20	2,60	16°7'	13°4'	8°28'	7°31'
		25	3,08	12°51'	11°12'	8°49'	7°51'
		30	3,60	14°57'	10°36'	8°12'	6°47'
ПС	1,67	5	0,85	15°32'	13°20'	10°19'	—
		10	1,11	14°18'	11°19'	7°45'	—
		15	1,39	11°55'	9°36'	7°28'	—
		20	2,82	11°19'	9°52'	7°45'	—
		25	3,50	10°39'	8°42'	6°17'	—
		30	4,08	11°19'	9°15'	6°00'	—

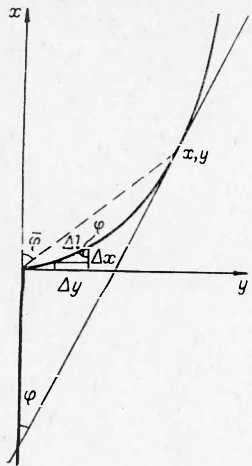


Рис. 2. Угол выгорания в пластине горючего.

Через $\bar{\varphi}$ обозначим угол («средний угол выгорания») между секущей, проведенной через точки x, y и $x=0, y=0$ и осью x .

В табл. 1 приведены значения $\bar{\varphi}$, рассчитанные по профилям $y=f(x)$, измеренным на пластинах ПММА и ПС. Значение $\bar{\varphi}$ при $x=\text{const}$ убывает по мере увеличения u . Естественно, что значение $\bar{\varphi}$ убывает также по мере увеличения расстояния x от «носика» (при $u=\text{const}$).

Скорость выгорания (газификации) пластины горючего в потоке газообразного окислителя для многих задач представляет существенный интерес. Один из возможных методов определения этой скорости связан с измерением стационарного профиля выемки в пластине горючего при горении слоевой системы.

Пусть w — скорость выгорания пластины в точке x, y по нормали к профилю выемки. Выделим элемент профиля Δl (рис. 2). При стационарном горении через Δl снизу вытекает поток твердого горючего $\rho_{\text{ТВ}} u \Delta y \cdot 1$, а нормально к поверхности оттекает поток продуктов газификации $v_{\text{Газ}} \cdot \rho_{\text{Газ}} \Delta l \cdot 1 = \rho_{\text{ТВ}} \cdot w \Delta l \cdot 1$. Отсюда

$$w = u \frac{\Delta y}{\Delta l} = u \cdot \sin \varphi. \quad (1)$$

В табл. 2 приведены значения w для пластины ПММА. Скорость выгорания быстро уменьшается по мере увеличения y (и, следовательно, по мере удаления от «носика» пламени). При достаточно малых y (вблизи «носика») w заметно растет с ростом давления. Напротив, при больших y (вдали от «носика») w практически не зависит от давления.

Скорость выгорания в слоевых системах имеет тот же порядок, что и w канала в блоке ПММА, через который расходуются немного газообразного кислорода [15], а также скорость пиролиза ПММА на металлической пластине, нагретой до температуры $500 \div 650^\circ \text{C}$ [16, 17].

Таблица 2

Скорость выгорания пластины ПММА (мм/сек), контактирующей со слоем KClO_4 ($\rho_{\text{ок}} = 1,85 \text{ г/см}^3$) при различной глубине выемки и различных давлениях

$y, \text{ мм}$	$p, \text{ атм}$			
	10	15	25	30
0,2	0,60	—	0,75	0,81
0,3	0,50	0,53	0,58	0,69
0,4	0,41	0,44	0,50	—
0,5	0,35	0,38	—	0,39
0,9	0,16	0,18	—	0,15
1,0	0,15	0,15	0,17	—

той коркой. При удалении от «носика» сажа занимает лишь часть поверхности ($\sim 60\%$ при $1 < x < 2 \text{ мм}$); вместо сплошной корки появляются отдельные очаги. На свободной от сажи части поверхности видны пузырьки диаметром $60 \div 80 \text{ мк}$ (на $1 \text{ мм}^2 \sim 20$ пузырьков). На расстоянии $3 \div 5 \text{ мм}$ от «носика» имеются крупные ($\sim 200 \text{ мк}$) неровности.

При увеличении давления ($p > 20 \text{ атм}$) количество сажи резко уменьшается. Вблизи «носика» ($x \leq 0,5 \text{ мм}$) сажа занимает $\sim 10\%$ площади (в виде отдельных очагов размером $\sim 100 \text{ мк}$). На поверхности заметны следы струй газа; имеются также пузыри и застывшие капли.

Передний фронт выемки (линия «носиков») при низких давлениях ($p < 20 \text{ атм}$) и, следовательно, при малых скоростях горения достаточно ровный как для ПС, так и для ПММА. Напротив, при $p > 20 \text{ атм}$ на фронте появляются отдельные «языки» длиной $1 \div 1,5 \text{ мм}$ и шириной $\sim 3 \text{ мм}$. При увеличении давления ширина «языков» уменьшается, а их длина и число на единицу длины фронта возрастают.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные [2] по влиянию тонких пленок, нанесенных на поверхность контакта, и теоретическое рассмотрение, проведенное в работе [10], показывают, что вблизи «носика» определяющую роль играют кинетические факторы. Напротив, на достаточно большом расстоянии от «носика» горение, по-видимому, является чисто диффузионным.

С этими представлениями согласуется описанный выше опытный факт.

Согласно [10], на достаточно большом расстоянии от «носика» форма выемки должна описываться параболой. Заметим, что этот результат может быть получен уже из соображений размерности. Пусть в момент времени $t=0$ «носик» пламени пройдет через некую определенную точку на поверхности пластины горючего. Через время $\tau = x/u$ пластина в этом сечении выгорит на глубину y . Продукты газификации горючего отводятся от поверхности выемки к фронту пламени за счет диффузии, следовательно, время τ должно быть равно времени диффузии $\tau \sim y^2/D$, где D — коэффициент диффузии. Отсюда $y^2/D \sim x/u$ и соответственно

$$x \sim \frac{u}{D} y^2, \quad (2)$$

$$y \sim \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{u}} \sqrt{x}. \quad (2')$$

Вследствие наличия на поверхности выемки различного рода неровностей (пузырьков, застывших капель, следов струй газа) нельзя ожидать точного соответствия между реальной и расчетной формами выемки. Действительно, в координатах $\lg y$, $\lg x$ экспериментальные точки ложатся на прямую лишь в нешироком интервале y (или x). При переходе от одного интервала к другому наклон этих прямых $n = \frac{\Delta \lg x}{\Delta \lg y}$ меняется. Значение n существенно отклоняется от теоретического значения $n=2$. При этом по мере увеличения y значение n для пластины ПММА при одних давлениях возрастало, а при других — убывало:

p , атм	$y=0,2 \div 0,3$ мм	$y=0,5 \div 0,6$ мм	$y=0,8 \div 0,9$ мм
10	2,16	1,71	1,49
30	1,41	1,50	2,43

Из (2') и из работы [10] следует также, что глубина выемки y уменьшается с увеличением скорости «носика» как $1/\sqrt{u}$. На рис. 3 экспериментальные данные для системы KClO_4 — ПММА отложены в координатах y , $1/\sqrt{u}$ при различных x (скорость горения изменялась за счет изменения давления). Здесь опытные точки довольно удовлетворительно группируются около прямых, проходящих через начало координат, в соответствии с теорией.

Рост скорости пламени u вдоль поверхности контакта горючее — окислитель связан с увеличением скорости химической реакции в гомогенной смеси продуктов газификации на «носике». Однако u растет также при уменьшении плотности слоя окислителя, когда скорость тепловыделения в «носике» может только уменьшаться. Физический смысл этого результата состоит в следующем.

Суммарная теплота Q , затрачиваемая на прогрев твердого компонента, его газификацию и прогрев продуктов газификации, существенно неодинакова для горючего и окислителя. Для системы KClO_4 — ПММА, по-видимому, $Q_{\text{KClO}_4} < Q_{\text{ПММА}}$. Во всяком случае, теплота газификации KClO_4 близка к нулю, в то время как для ПММА теплота газификации¹ составляет $190 \div 210$ кал/г.

Поскольку $Q_{\text{ок}} \neq Q_{\text{г}}$, то на «носике» в точке $x=0$, $y=0$ должно быть $(w_{\text{ок}})_0 \neq (w_{\text{г}})_0$ и соответственно $(\varphi_{\text{ок}})_0 \neq (\varphi_{\text{г}})_0$. Для компонента с меньшей теплотой газификации (в нашем случае — окислителя) должно быть $(w_{\text{ок}})_0 = u$; $(\varphi_{\text{ок}})_0 = \frac{\pi}{2}$, в то время как для второго компонента (в нашем случае — ПММА) $(w_{\text{г}})_0 < u$; $(\varphi_{\text{г}})_0 < \frac{\pi}{2}$. При этом $(w_{\text{ок}})_0$ имеет смысл нормальной скорости горения, а $(w_{\text{г}})_0$ — скорости воспламенения поверхности горючего, которая обнажается при газификации окислителя [2].

Если уменьшать плотность слоя окислителя при заданной скорости реакции в газовой фазе, то линейная скорость газификации окислителя $(w_{\text{ок}})_0 = u$ должна расти, чтобы успеть подать в зону реакции прежнее количество окислителя.

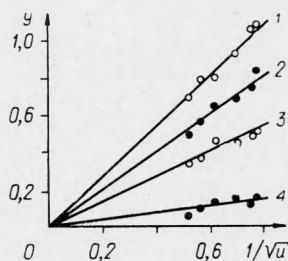


Рис. 3. Глубина выемки y в пластине горючего ПММА, контактировавшей со слоем KClO_4 ($\rho_{\text{ок}} = 1,85$ г/см³), как функция $1/\sqrt{u}$ на различных расстояниях x от «носика» выемки. x , мм: 1 — 5,0; 2 — 3,0; 3 — 1,4; 4 — 0,1.

¹ Теплота газификации равна сумме теплоты деполимеризации ПММА ($100 \div 130$ кал/г по различным данным) и теплоты испарения мономера (91 кал/г [18]).

