

CAILIAO RANSHAO XINGNENG FENXI

材料燃烧性能分析

舒中俊 杜建科 王 霁 编著

中国建材工业出版社

材料燃烧性能分析

舒中俊 杜建科 王 霁 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料燃烧性能分析 / 舒中俊, 杜建科, 王霁编著.

—北京: 中国建材工业出版社, 2014. 12

ISBN 978-7-5160-0108-0

I. ①材… II. ①舒… ②杜… ③王… III. ①建筑材
料—燃烧性能—性能分析 IV. ①TU502

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 250276 号

内 容 提 要

全书以可燃材料对火的反应特性为主线, 以现有实验研究成果为基础, 对材料的热分解、引燃、燃烧速率、热释放、火焰传播和产物的生成速率等主要的对火反应特性, 从理论角度进行了深入分析, 并详细介绍了材料对热响应和分解燃烧的数值分析与模拟的新进展, 最后阐述了材料火灾危险性的分析方法与防治对策。

本书理论与实践相结合, 能够满足国内对材料火灾安全研究和材料火灾防治的实际需要, 可供广大聚合物材料和建筑材料的开发人员、火灾科学与消防工程的研究人员、建筑工程设计人员、消防监督管理人员, 以及高等院校和科研院所相关专业的师生参考使用。

材料燃烧性能分析

舒中俊 杜建科 王 霁 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 14

字 数: 348 千字

版 次: 2014 年 12 月第 1 版

印 次: 2014 年 12 月第 1 次

定 价: 48.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn 微信公众号: zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题, 由我社营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

前 言

材料的燃烧性能直接影响火灾的发生、发展、熄灭及其危害后果。深入分析理解材料的燃烧性能,对材料火灾危险性的评价与防治具有重要作用。近年来,我国重特大火灾事故时有发生,如央视新址北配楼火灾、上海“11·15”教师公寓火灾和德惠“6·3”火灾等灾难性火灾给人民的生命财产造成了重大损失,对国家形象和社会稳定也造成了不可忽视的负面影响。引发火灾事故的原因很多,追根溯源,材料的可燃、易燃性是最本质的原因。正是人们对易燃、可燃材料的火灾危险性认识不清,导致管理不善,最终酿成灾难性后果。要正确认识和评价材料的火灾危险性,必须对材料对火反应的燃烧性能进行深入研究。国家标准《建筑材料燃烧性能分级》(GB 8624—2012)是规范材料安全使用最重要的技术法规,其中引用的标准试验也是评价材料火灾危险性的重要方法。鉴于科学技术的发展水平,标准规范的内容总会具有一定局限性,需要不断地修订与完善。GB 8624也不例外,随着人们对材料的燃烧性能分析研究的深入,标准从最初的1986版,经过三次修订演变成现行的2012版,其内容也发生了深刻的变化,其引用的试验标准和分级指标更加科学、合理。所有这些都是建立在人们对材料的火灾燃烧性能深入分析研究的基础之上的。

本书以材料对火反应的进程为主线,对材料的受热分解、引燃、燃烧速率、热释放、火焰传播和燃烧产物的产率及毒性进行了深入分析,并在此基础上阐述了可燃材料火灾危险性的综合分析与评价方法。第1章为绪论,主要介绍了材料与火灾的关系、材料燃烧性能的基本概念和材料火灾防治的理念;第2章主要论述了火灾中的热环境、材料的高温性能和聚合物材料的热分解的机理,本章是分析材料燃烧性能的基础;第3章重点分析了热薄型和热厚型材料的引燃特性;第4章以滞留层理论为基础论述了材料的燃烧速率;第5章介绍了热释放速率的测定方法,重点分析了热释放速率的影响因素和常见聚合物材料的热释放;第6章以稳态模型为基础,详细分析了材料表面火焰传播规律;第7章以燃烧反应为基础,分析了燃烧产物的生成速率与产率,并简要介绍了常见燃烧产物的毒性;第8章主要论述了材料火灾模拟的方法、进展和应用;第9章阐述了材料火灾危险性的分析、表征和评价方法。

本书第1、2、3、5、7章由舒中俊撰写,第4、6章由杜建科撰写,第8、9章由王霖撰写,全书由舒中俊统稿。

本书在撰写过程中参阅和引用了大量国内外的文献资料,在此对文献作者表示由衷感谢!由于时间仓促,作者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2014年7月



中国建材工业出版社
China Building Materials Press

我们提供

图书出版、图书广告宣传、企业/个人定向出版、设计业务、企业内刊等外包、代选代购图书、团体用书、会议、培训，其他深度合作等优质高效服务。

编辑部
010-68343948

宣传推广
010-68361706

出版咨询
010-68343948

图书销售
010-88386906

设计业务
010-68361706

邮箱：jccbs-zbs@163.com

网址：www.jccbs.com.cn

发展出版传媒 服务经济建设

传播科技进步 满足社会需求

(版权专有，盗版必究。未经出版者预先书面许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。举报电话：010-68343948)

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 材料与火灾	1
1.2 材料的对火反应及试验	4
1.3 材料火灾危险性分析与评价	8
第 2 章 材料的高温性能与热分解	10
2.1 火灾中的热环境	10
2.1.1 火灾中的热传递方式	10
2.1.2 净入射热通量	13
2.1.3 局部火羽	14
2.1.4 热烟气层的影响	16
2.1.5 充分发展阶段的室内火灾	18
2.2 建筑材料的高温性能	19
2.2.1 概述	19
2.2.2 热学性质	20
2.2.3 高温性能	22
2.3 聚合物材料的热分解	26
2.3.1 聚合物材料的分类	26
2.3.2 受热过程中的物理变化	28
2.3.3 热分解机理	29
2.3.4 常见聚合物材料的热分解	31
2.3.5 聚合物复合材料的热破坏	37
第 3 章 材料的引燃性	42
3.1 引言	42
3.2 材料着火的影响因素	42
3.3 热薄型材料的引燃	44
3.3.1 热薄型的特征	44
3.3.2 热薄型材料的引燃时间	44
3.3.3 热薄型材料的引燃实验	45
3.4 热厚型材料的引燃	46
3.4.1 热厚型的特征	46
3.4.2 热厚型材料的引燃时间	47
3.4.3 热厚型材料的引燃实验	48
3.5 热厚型材料受热自燃	50
3.6 聚合物复合材料的引燃	52

第4章 材料的燃烧速率	59
4.1 燃烧速率与质量损失速率	59
4.1.1 基本关系式	59
4.1.2 影响材料燃烧速率的因素分析	60
4.2 滞流层模型	63
4.2.1 对流传热条件下燃烧速率的分析方法	63
4.2.2 特定条件下的燃烧速率计算	67
4.3 热辐射对燃烧速率的影响	69
4.3.1 火焰高度计算	69
4.3.2 火焰的辐射热通量计算	70
4.3.3 火焰热辐射作用下材料的燃烧速率计算方法	74
4.4 材料燃烧的临界质量流量	77
4.5 典型材料的燃烧速率	80
4.5.1 人工合成聚合物材料的燃烧速率	80
4.5.2 木材的燃烧速率	82
4.5.3 复合材料制品和建筑物的燃烧速率	83
第5章 材料的热释放速率	84
5.1 燃烧热	84
5.2 热释放速率的测量	84
5.2.1 质量损失法	84
5.2.2 耗氧量热法	85
5.2.3 影响因素	87
5.3 材料在火灾中的热释放速率	89
5.3.1 化学热释放速率	90
5.3.2 对流与辐射热释放速率	90
5.3.3 热释放速率参数 (HRP)	91
5.4 热释放的影响因素	92
5.4.1 燃烧效率的影响	92
5.4.2 通风条件的影响	93
5.5 聚合物材料的热释放	94
第6章 材料表面的火焰传播	97
6.1 引言	97
6.2 固体表面火焰传播过程的理论分析	98
6.2.1 表面取向与火焰传播方向	98
6.2.2 可燃材料的厚度	105
6.2.3 密度、热容和热导率	107
6.2.4 试件几何结构	108
6.2.5 环境因素	110
6.3 固体表面的火焰传播模型	115

6.4	特殊火焰传播现象分析	118
6.4.1	固体表面火焰传播的瞬时特征	118
6.4.2	多孔介质的火焰传播	119
6.4.3	顶棚材料的火焰传播	120
6.4.4	微重力条件下固体表面的火焰传播	120
6.5	部分常见材料和制品的火焰传播特性	122
6.5.1	木材	122
6.5.2	合成高分子材料及制品	123
第7章	燃烧产物的产率及毒性	125
7.1	烟气的生成与产率	125
7.1.1	烟气的生成	125
7.1.2	燃烧产物的产率	127
7.2	燃烧产物的生成速率与生成效率	128
7.2.1	生成速率	128
7.2.2	生成效率	130
7.3	通风状态对燃烧产物生成效率的影响	130
7.3.1	氧和 CO_2	131
7.3.2	一氧化碳 (CO)	131
7.3.3	碳氢化合物 (hc)	132
7.3.4	烟	132
7.3.5	甲醛 (HCHO)、氢化氰 (HCN) 和二氧化氮 (NO_2)	133
7.3.6	CO 与 CO_2 、烟尘生成效率之间的关系	134
7.4	发烟点对燃烧产物产率的影响	135
7.4.1	发烟点	135
7.4.2	对燃烧产物生成效率的影响	135
7.5	燃烧产物的毒性	137
7.5.1	一氧化碳	138
7.5.2	氰化氢	139
7.5.3	二氧化硫	141
7.5.4	氮的氧化物	142
7.5.5	光气	142
7.5.6	其他	143
第8章	聚合物材料对火反应的数值模拟	145
8.1	数值模拟基础	145
8.1.1	数值模拟方法及特点	145
8.1.2	数值计算的求解过程	146
8.1.3	数值模拟应注意的问题	148
8.2	材料导热的数值模拟	150
8.2.1	膨胀、多孔性材料导热系数的数值计算	150

8.2.2	复合材料导热系数的数值计算	162
8.3	聚合物材料热分解燃烧的数值模拟	167
8.3.1	聚合物材料引燃着火的模拟	168
8.3.2	热释放速率模拟	169
8.3.3	火焰传播模拟	170
8.3.4	成炭、熔融滴落过程的模拟	171
8.3.5	膨胀阻燃过程的模拟	174
第9章	材料火灾危险性分析与评价	182
9.1	引燃危险性	182
9.2	热危险性	184
9.2.1	热释放与轰燃	184
9.2.2	火焰传播	186
9.2.3	火灾的热危害	189
9.3	非热危险性	190
9.3.1	烟气的危害作用	190
9.3.2	减光性	191
9.3.3	恐怖性	192
9.3.4	窒息性	193
9.3.5	刺激性与腐蚀性	194
9.4	火灾烟气毒性评估	195
9.4.1	评估指标	195
9.4.2	火灾烟气毒性评估的试验方法	198
9.4.3	火灾烟气毒性评估的数学模型	200
9.4.4	火灾烟气毒性评估的计算机模拟	205
参考文献		208

第 1 章 绪 论

1.1 材料与火灾

材料是人类用于制造机器、构件和产品的物质，是人类赖以生存和发展的物质基础。从广义上讲，凡能为人们生产、生活所用的物质、物料都属材料。材料按组成成分可分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料。从来源上看，可分为天然材料和人造材料。在人类所使用的材料中有很大部分具有可燃、易燃的特性，遇火能发生燃烧，甚至爆炸。火灾是在时间或空间上发生失控燃烧所造成的灾害。从燃烧的本质看，可燃材料的存在是发生火灾的前提。本书主要讨论具有可燃性的聚合物材料及制品的燃烧性能。

随着社会的进步和发展，现代建筑物、构筑物 and 交通工具等人员和财富集中的场所或载体所使用的建造材料日趋多样化。无论是有机高分子材料（聚合物材料）还是无机建筑材料，当它们接触火源或暴露在强热流环境时，都会引发一系列的火灾安全问题。前者具有可燃性，燃烧产生大量热和有毒烟气，引发热危险和非热危险；后者在热作用下，可能丧失稳定性，导致结构垮塌。从室内火灾发展过程来看，材料（包括结构材料、装饰装修材料和陈设物品等）的可燃性是造成火灾蔓延扩大的根本原因。因此，深入研究和认识材料的对火反应，对建筑火灾和交通工具火灾的预防与控制具有十分重要的意义。

随着我国城镇化进程加快，各种建筑物和基础设施的建设呈现井喷式发展，各种聚合物材料在工程中的使用量也随之激增。2013 年，我国塑料类聚合物材料的产量已达到 6188.66 万吨，合成橡胶达到 408.97 万吨，合成纤维达到 4133.68 万吨。近几年来，我国聚合物材料的总产量年均增长接近 10%，超过了 GDP 的增长速度。特别是随着高分子材料科学与工程的发展，普通塑料工程化、工程塑料高性能化的研究及应用已取得长足进展。聚合物复合材料作为工程塑料的典型代表（如纤维增强塑料），从 20 世纪 60 年代起已被广泛应用于航空航天、交通工具、城市基础设施、体育用品和大众消费品等诸多领域，其生产和使用量的增长速度更快。有关国内聚合物复合材料的实际使用量，尚未见权威统计数据，但可以参考美国早些年公布的统计数据，从中了解聚合物复合材料的发展态势。图 1.1 是 2001 年美国聚合物复合材料在不同领域的使用份额和使用数量。

从图 1.1 可看出，尽管复合材料大量应用于防腐保护、海洋开发、电子电器等领域，但在交通运输和建筑市场的使用量所占比例最大。在航空、船舶、建筑和化工行业，聚合物复合材料持续增长的使用份额已经对传统材料（如钢材、铝合金）提出了挑战。聚合物复合材料作为重要的工程材料，虽然不会完全替代钢铁，但是，聚合物复合材料的使用将持续发展。提高复合材料的质量和结构性能并降低成本，以及新兴纳米复合材料的发展，将会是推动高聚物复合材料广泛使用的关键因素。

聚合物材料能在诸多领域应用是因为其具有物理、化学、热学和机械等方面的卓越性能。与大多数金属合金相比，其主要优点包括：低密度、高硬度、高强度、良好的耐疲劳性

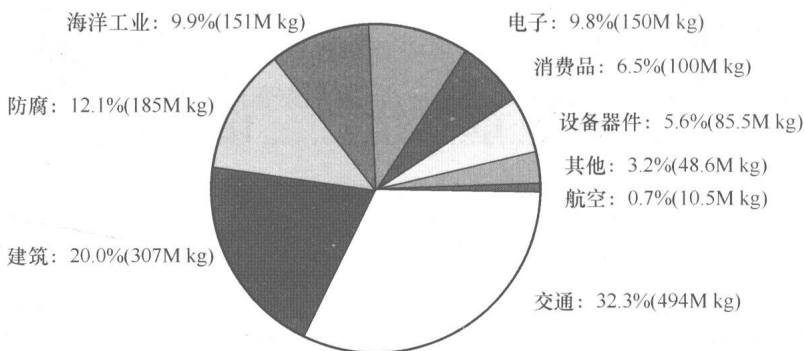


图 1.1 2001 年美国聚合物复合材料的使用情况

和抗腐蚀性、保温绝热和低热膨胀系数等。当然，部分聚合物复合材料也存在诸如力学性能低、抗冲击性能差，以及各向异性等缺点，从而限制了其应用领域。

聚合物材料最主要的缺点是耐火性能差。当复合材料暴露于高温环境（如 300~400℃）时，其有机基体分解燃烧释放出大量热、烟尘和有毒气体。如芳纶、聚乙烯等有机纤维用于增强复合材料的同时，也能发生分解，增加燃烧产生的热量和烟气释放量。当加热到适当温度（100~200℃）时，部分聚合物复合材料也能发生软化、蠕变和屈服形变，由此可能导致承重的聚合物复合材料结构的弯曲和失效。聚合物材料燃烧释放出的热量、烟气，以及结构完整性的下降会给消防救援造成极大的危险，同时加重火灾对人员生命及健康的危害。聚合物材料的可燃性是其在基础设施和公共交通领域应用受限的关键因素。

火灾本身是一个复杂的燃烧现象，一般经历从初起火逐步发展为火场温度和火灾规模递增的多个阶段，直至火势衰减熄灭。当涉及聚合物材料燃烧时，火灾可能变得更为复杂，因为聚合物材料能够影响火场温度、火灾规模和火焰传播速率。材料在燃烧过程中产生的湍流火焰，从底部到顶部一般可以划分为连续火焰区、间断火焰区和热烟羽流三个区域，如图

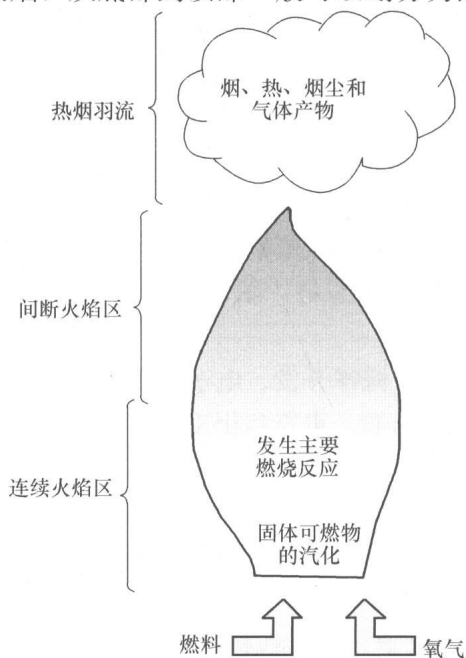


图 1.2 湍流火焰的结构示意图

1.2 所示。连续火焰区靠近火焰底部，大部分的可燃蒸气在这个区域发生放热的链式反应并放出大量的热。一般来说，碳氢化合物的池火和天然气火焰的最高温度可达 900~1150℃，但是，大多数固体可燃物燃烧时连续火焰区的温度基本保持在 830~900℃。在连续火焰区之上是间断火焰区，在该区域温度持续下降，可见火焰温度在 300~600℃较宽的范围变化，平均温度在 400℃左右。湍流火焰的连续火焰区和间断火焰区的界限并不清晰，经常出现重叠和变化。间断火焰区的上面是热烟羽流，在该区域没有可见火焰，并且温度随高度增大而下降。热烟羽流由热气体、蒸气和烟尘组成，通过对流换热向上运动。

火灾的发生和发展取决于很多因素的作用，这些因素包括燃料类型（不同的热值）、火灾荷载、燃料尺寸（不同的面积）、火焰中氧气含量、风速，

以及着火空间的通风条件。当聚合物材料暴露于火灾中时,面临火场的高温 and 火焰轰击,其本身也就成为了加重火灾的燃料源。

在封闭空间(也称室内)使用聚合物材料,如飞机机舱、船舶舱室或高速列车,需要谨慎评估聚合物材料的可燃性带来的额外火灾风险。因此,分析室内火灾的发展过程对认识材料的火灾危险性很有帮助。室内火灾一般经历起火、增长、全面发展和熄灭几个阶段(如图 1.3 所示),现分述如下。

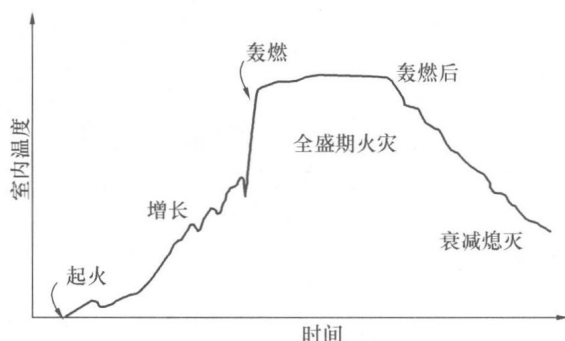


图 1.3 室内火灾的发展阶段和温度历程

(1) 起火阶段。可燃物被点燃并经历持续的有焰燃烧。

(2) 火势增长阶段。初期火灾的增长主要取决于可燃物的类型和分布。如果氧气和燃料充足,随着火灾增长,空间温度会持续升高。在此阶段,当温度达到 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时,暴露于火灾中的聚合物材料会被点燃。

(3) 轰燃阶段。初起火增长到一定程度,会发生轰燃,此时空间内所有可燃物(包括聚合物复合材料)都参与燃烧。一般认为,当室内热烟气的温度达到或超过 600°C 时会发生轰燃。

(4) 充分发展阶段。轰燃发生后,室内的热释放速率和火场温度达到最大值,火灾进入全充分发展阶段(也称全盛期)。典型室内火灾当轰燃发生后峰值温度可达到 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$,理论上能达到 1200°C 。

(5) 衰减熄灭阶段。随着可燃材料逐步耗尽,室内温度下降,火灾进入了最后的衰减熄灭阶段。当然,室内的自动灭火系统的作用,如水喷淋的启动,也能使火势衰减和熄灭。

聚合物材料可提供丰富的碳氢化合物作为燃料,即使在初始燃料源(如油品、可燃气体)耗尽或熄灭之后,也能促进火灾的增长。当复合材料加热到足够高的温度时,聚合物基体和有机纤维将会发生热分解。大多数聚合物基体和有机纤维在可燃气体燃烧产生的温度达到 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时就会分解,通过不同的分解机理,来自聚合物长链的碎片分子量变得足够小时,它们就能扩散进入火焰参与燃烧。大多数聚合物热分解产生的小分子量产物基本都是易燃的烃类气体,因此,能成为燃料维持燃烧。气体燃烧主要发生在固体表面(连续火焰区),少部分发生在形成高活性的氢自由基的间断火焰区域。这些氢自由基与火焰中的氧结合产生羟基自由基:



火焰中产生热量最多的主要放热反应是:



反应(1.2)和(1.3)产生的氢自由基又反馈到反应(1.1)中作为反应物,当氧气供给充足时燃烧过程即可持续进行。这就是通常所说的有机聚合物的循环燃烧,如图 1.4 所示。当材料中的有机树脂完全分解后,燃料源枯竭,循环燃烧停止。在火灾科学研究中,人们通常使用辐射热通量代替火焰温度表征火焰强度。图 1.5 给出了热通量和聚合物材料热表面温度的关

系。不同的火灾类型一般对应不同的热通量大小，如：①阴燃火：2~10kW/m²；②垃圾桶火灾：10~15kW/m²；③室内火灾：50~100kW/m²；④轰燃后火灾：>100kW/m²；⑤气体喷射火：150~300kW/m²。

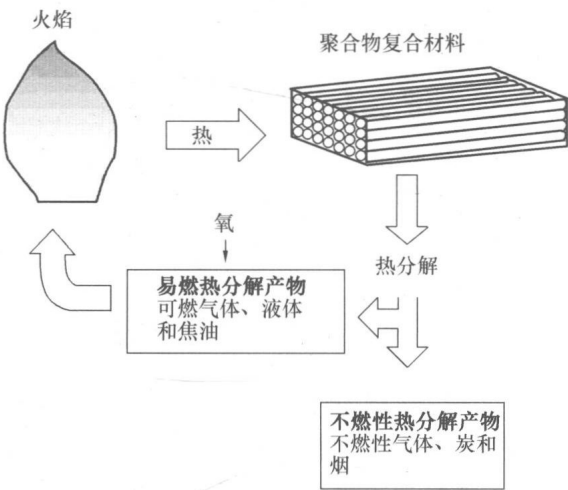


图 1.4 聚合物材料的循环燃烧图

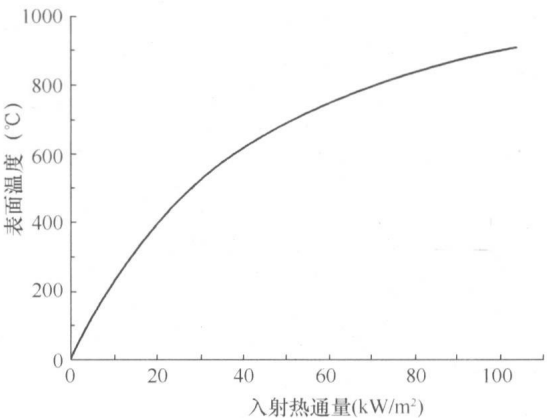


图 1.5 聚合物材料表面温度与入射热通量之间的关系

近些年来，在我国，与聚合物材料使用相关的重特大火灾事故时有发生，给人民生命和财产造成了巨大损失。

2009 年 2 月 9 日中央电视台新址北配楼因违规燃放礼花弹，礼花弹在空中爆炸后的高温残片落入楼顶，引燃了作为外墙保温的钛合金 XPS（挤塑聚苯乙烯泡沫）复合材料，由于 XPS 具有热塑性，上部引燃的材料在燃烧过程中发生熔融滴落或大块塌落，致使火焰向下快速蔓延，短时间内形成大面积燃烧，事故造成一名消防指战员牺牲，经济损失巨大。

2010 年 11 月 15 日，上海市静安区一栋教师公寓楼在进行外部修缮和节能改造施工过程中，由于违章动火作业，引燃了作为保温层材料的硬质聚氨酯泡沫材料，火势快速发展，很快形成立体燃烧，最后导致 58 位居民在火灾中罹难，另有 10 余人受伤，火灾损失惨重。

2013 年 6 月 3 日吉林省长春市宝源丰禽业有限公司肉鸡屠宰加工车间，由于电气线路故障引燃了车间吊顶内用作保温材料的硬质聚氨酯泡沫和聚苯乙烯泡沫夹芯板，致使火灾快速蔓延，其间高温引起制冷剂液氨泄漏，加重了火灾危害，最后造成 121 人死亡、76 人受伤的巨大损失。

在上述三起典型火灾案例中，聚合物材料的易燃性是导致火灾快速蔓延和严重后果的根本原因。因此，聚合物材料的安全使用必须引起人们的高度重视。

1.2 材料的对火反应及试验

材料的燃烧性能通常是指在规定的试验条件下（小尺寸的样品，在通常环境条件下）材料对火反应的能力，即材料遇火燃烧时所发生的一切物理、化学变化，具体包括吸热、热解、着火燃烧、火焰蔓延、熄灭等多方面的行为。材料的燃烧性能能够在一定程度上反映材

料在火灾的初起阶段（即轰燃前阶段）的燃烧行为。但是，由于规定的试验条件与真实火灾的环境条件毕竟存在较大差异。因此，通过试验获得的材料燃烧性能通常与其在真实火灾条件下的燃烧性能可能存在不可忽略的偏差。如常见的聚氯乙烯（PVC）材料在通常条件下燃烧时，具有自熄性，氧指数较高，属难燃材料。但是，同样的 PVC 材料在真实的火灾中，暴露在高温环境时，也能够剧烈燃烧，放出大量的热和有毒、有害气体，从而增大火灾的规模和危害。一般而言，材料科学研究者通常比较关注材料的燃烧性能，而从事火灾科学与消防工程的研究人员则更关注材料在火灾环境中的燃烧性能，即材料的火灾性能。由于真实火灾的发展具有很大的不确定性，真实火灾很难重复，因此，目前所说的材料火灾性能并非从真实火灾中得到，而是通过模拟火灾试验获得。在现有文献中，尚未将材料的火灾性能与燃烧性能严格进行区分，本书以下各章中所述燃烧性能，若未特别说明，均指材料在火灾条件下的燃烧性能。

材料的对火反应是指材料暴露于火焰和热辐射环境中所表现的燃烧性能和耐火性能。对于通用聚合物材料而言，主要表现为燃烧性能；无机材料主要表现为耐火性能。但是，对于部分高性能聚合物复合材料，除了高温下（火灾全盛期）表现出一定的燃烧性能，在火灾初期更多表现出耐火性能。材料的燃烧性能通常以引燃时间 (t_{ig})、热释放速率 (HHR)、总热释放 (THR)、火焰传播速率、产烟速率和烟气毒性等参数来表征，这些特性参数对火灾的发展蔓延和危害具有重要影响，是评价材料火灾危险性的主要依据。耐火性能主要包括材料的隔热性能、抗烧穿性能和结构完整性能。

目前，有关材料的对火反应已有多种试验方法和标准。这些试验方法能够测试材料的引燃时间、火焰传播速度、火焰传播距离，以及火焰停止传播的临界热通量等诸多参数。同时，也可通过多种试验方法来确定材料燃烧的综合性参数。但是，这些测试方法中仍没有一种方法能够提供比较全面的测试数据，也还不能提供完全可靠的参数用于工程预测。尽管如此，这些测试方法还是能够在一定程度上反映材料在特定条件下的燃烧性能，如引燃特性、燃烧速率、热释放速率和火焰传播等，这些参数可用于对材料使用中的火灾危险性进行分析评价。

当前，国际上通用的材料对火反应试验，按照试样的尺寸大致可分为：大尺度（large-scale 或 full-scale）、中尺度（middle-scale）和小尺度（small-scale 或 bench-scale）三类火灾试验。不同尺度的典型火灾试验如图 1.6 所示。从图 1.6 中可以看到，现有对火反应试验中试样的尺寸从 0.001m^2 到 36m^2 不等。若不考虑试样尺寸，重要的是对火反应的试验条件，应该尽可能接近材料实际可能遭受的火灾类型。对于这些不同类型火灾，其热通量分布处在低强度的 $20\text{kW}/\text{m}^2$ 到高强度的 $150\text{kW}/\text{m}^2$ 之间。此外，试样应该是材料的最终使用状态，也就是说试样应包括材料表面的装饰或各种功能性包覆层。目前尚未有一种试验能够测试材料所有的对火反应的燃烧性能，通常是一种试验只能测试材料一项与火灾危险性相关的燃烧性能。

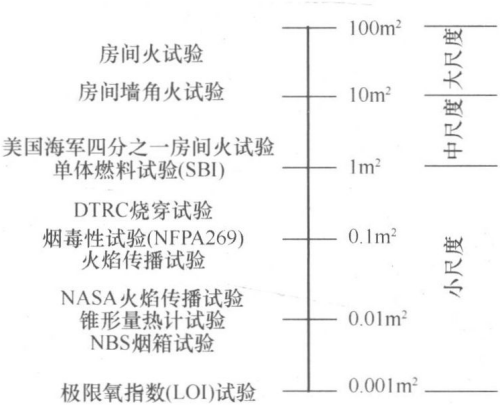


图 1.6 不同尺度的典型火灾试验

实验室小尺度火灾试验具有操作简便、费用低且能提供一致性和重复性较好的试验数据,因此,应用最为广泛。小尺度试验通常用于从易燃性和烟毒性等方面对材料进行筛选。此外,小尺度试验所获得的数据也可用于验证预测材料在大尺度火灾中燃烧性能的计算模型。常用于测试聚合物材料的小尺度火灾试验主要有锥形量热计试验、极限氧指数(LOI)试验和烟密度试验等。

特别是对热释放速率和烟密度而言,小尺度试验的局限性主要表现在这些试验没有考虑火灾增长对其性能参数的影响。这些试验的结果仅仅只是反映了材料在火灾特定阶段的特性,并不能反映其在整个火灾过程中的燃烧性能。小尺度试验的最大不足是试样在实验过程中均为完全燃烧,而在真实火灾中,由于封闭空间通风条件的限制,材料通常会发生缺氧燃烧,因而很少出现完全燃烧的情况。

中尺度火灾试验可以克服小尺度试验的一些主要缺点。虽然中尺度试验中材料试样的面积也只有 $1\sim 2\text{m}^2$,但基本能够代表其实际使用的状态。单体燃烧试验(SBI)是目前比较通用的中尺度火灾试验。

由于费用高、耗时长,聚合物材料的大尺度火灾试验次数往往会受到限制,只有当材料使用中的结构比较复杂,缩比例试样不能代表其典型使用状态时,才使用大尺度试验,以避免中、小尺度试验可能产生的不确定性。

材料的引燃特性通常用引燃时间和对应的表面入射热通量($\dot{q}''$)表征。

燃烧速率($\dot{m}''$,严格而言,为单位面积上的质量损失速率)是材料接收到的热通量和材料的气化热相互作用的直接结果。材料的气化热(L)定义为:

$$L = \frac{\dot{q}''}{\dot{m}''} \quad (1.4)$$

这里, $\dot{q}''$ 实际上是材料气化形成燃料气体质量流为 $\dot{m}''$ 时材料所吸收的净热通量。

热释放速率是指材料燃烧时单位面积上释放的能量,由材料的燃烧热(Δh_c)导出,即:

$$\text{HRR} = \dot{m}'' \Delta h_c \quad (1.5)$$

上述 L 和 Δh_c ,这些性质可由实验来测量。对液态物质而言,它们就是物质本身的热力学性质,但对固体材料而言,显然不及液体的那样精确。尽管如此,人们仍然能够从试验数据中导出有效值来确定固体材料名义上的 L 和 Δh_c 。不论是否发生了相变、炭化和瞬变效应,所得出的这些特性参数值代表的是固体材料在整个有焰燃烧期间的平均结果,通常与燃烧期间的热通量无关,即使在非正常大气气氛下也是如此。对聚合物复合材料而言,这些特性参数值是可变的,它们取决于复合材料中控制燃烧的主要成分。

同样,引燃和火焰蔓延特性反映的是材料被加热到其引燃温度的历程,可用材料的热物理特性表示。这些热物理特性包括:密度(ρ)、比热容(c)和热导率(k)。与材料的厚度(δ)一样,传热特性对材料的燃烧性能也有重要影响。

引燃温度的概念直接来自针对自燃和液体闪点测试的气相试验结果。因此,一般而言,固体的引燃温度与其处于燃烧浓度下限的可燃蒸气被引燃的能力密切相关。高温下,对于合适的蒸气浓度(接近化学反应计量比),自燃的最低温度与气体的混合程度和固体表面温度相关。因此,可以此确定材料发生自燃的表面温度。在一定程度上,固体引燃或自燃的临界温度在一定的加热范围内不会发生变化。正因如此,这些特定温度可以看成是材料的热物理

属性。例如,美国材料试验协会 (ASTM) 制定的《材料引燃及火焰传播性能试验标准》(ASTM E 1321) 就是用于测定材料的热惯性 ($k\rho c$)、引燃温度 (T_{ig}) 和火焰的逆风传播能力。美国工厂互助保险公司 (FM) 球形火焰传播仪 (FPA) 和美国材料试验协会的“使用火焰传播仪测量聚合物材料火焰传播” (ASTM E 2058) 则用于测定材料的 L 和 Δh_c , 以及其他一些与燃烧产物的产量相关的参量, 如产率等。从燃烧反应的质量损失角度看, 产率给出了燃烧反应的化学计量比。即:

$$y_i = \frac{m_i}{m_{lost}} \quad (1.6)$$

式中, y_i 为第 i 种燃烧产物的产率; m_i 为 i 产物的产量; m_{lost} 为反应物的损失质量。显然, 这些产率是不同于真实化学反应方程中的系数比, 它们表示的是反应的质量比。

应该指出的是, 材料的 L 和 Δh_c 也是以燃料的质量损失为基础的。在材料分解、气化生成的蒸气中并非所有成分都能燃烧, 如某些含有铵类阻燃剂的材料在分解时, 就能产生诸如水蒸气的不燃气体。与 ASTM E 1354 中规定的锥形量热计试验一样, 在 FM 的火焰传播仪试验以及等效的 ASTM E 2058 试验中, 化学能释放速率 ($\dot{Q}_{chem}$), 即热释放速率也是基于氧消耗 ($\dot{m}_{ox}$) 原理, 使用 $\Delta h_{ox} = 13.1 \text{ kJ/g}$ 来计算确定。这样便有:

$$\Delta h_c = \frac{\dot{Q}_{chem}}{\dot{m}_{lost}} = \frac{\dot{m}_{ox} \Delta h_{ox}}{\dot{m}_{lost}} \quad (1.7)$$

前面提到的气化热 (L) 就可由质量损失速率与外加辐射热通量之间的线性关系来确定。

只有当试验条件与材料火灾燃烧条件相近或具有相关性时, 试验结果才能应用于消防工程的实践和火灾危险评估中。

在火势发展初期, 材料尚未发生氧消耗之前, 来自火焰和环境的热流对材料燃烧具有非常重要的影响。因此, 许多试验都采用外加辐射热流 ($\dot{q}''_e$) 来确定材料在燃烧初期的燃烧行为。事实上, 如果没有外加的辐射热流, 许多材料在空气中并不会燃烧。因此, 要评价材料的燃烧性能, 就需要对材料在受热状态下的燃烧行为进行全面研究。不少试验方法虽然采用了外加辐射热流, 但其结果也不能完全反映材料在所选热流强度范围之外的燃烧性能, 当然也不能代表材料在所有火灾中的燃烧行为。在室内发生轰燃或火势发展到全盛期后, 来自火焰的辐射热通量的上限值可达 $50 \sim 70 \text{ kW/m}^2$ 。然而, 在材料火灾试验中所选热流强度并不会与实际火灾热流强度完全一致, 正因为如此, 目前部分工程模型计算和强制性标准试验的结果与材料在实际火灾中的燃烧行为的相关性并不能令人满意。图 1.7 说明了火灾试验环境与实际火灾之间辐射热流的差异。在火灾试验和真实火灾中, 来自火焰和环境的热通量也不一样。

Panagiotou 和 Quintiere 使用锥形量热计和测试火焰竖向 (向上和向下) 传播的辐射加热仪的试验结果, 绘制了不同聚合物材料的“燃烧特性图”, 用以说明材料在所选的整个外加辐射热通量范围内的燃烧特性。材料引燃、火焰传播和持续燃烧的最低辐射热通量对判断材料整体燃烧特性非常重要。事实上, 测试铺地材料燃烧性能的

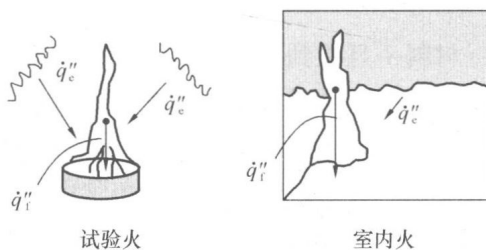


图 1.7 火灾试验与真实火灾中的辐射热通量

ASTM E 648 (我国的 GB/T 11785 与此等效), 就是以测试材料火焰蔓延的临界辐射热通量为基础的。图 1.8 和图 1.9 分别给出了抗冲击聚苯乙烯 (HIPS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, 也称有机玻璃) 两种常用聚合物材料在给定热通量范围内的燃烧特性。图中材料的燃烧特性是通过引燃时间、热释放速率峰值和火焰传播速率这三个特性参数进行表征的, 其外推条件是火焰前端的预热表面与外加热流之间处于热平衡。

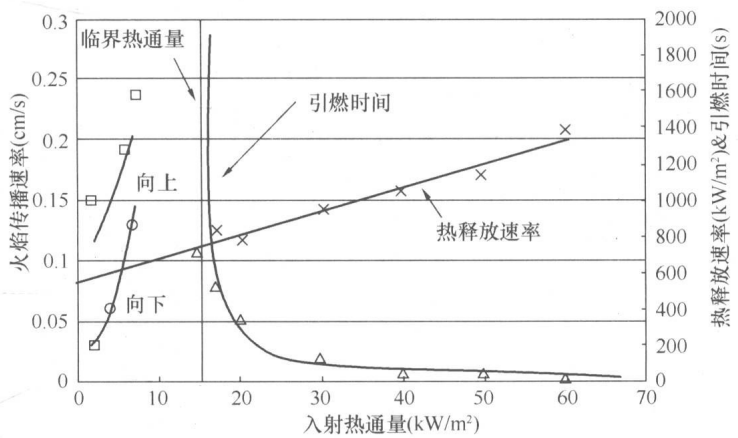


图 1.8 抗冲击聚苯乙烯 (HIPS) 燃烧特性图

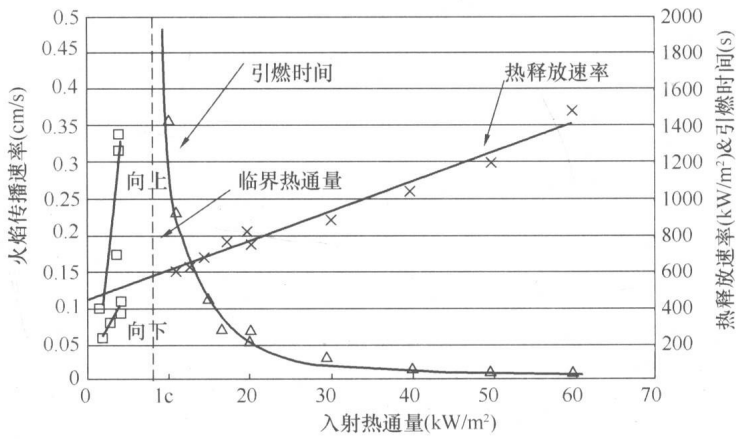


图 1.9 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 燃烧特性图

1.3 材料火灾危险性分析与评价

材料一旦受到火源作用或暴露于较强的热流环境, 其本身将发生一系列物理、化学变化, 改变材料原有特性, 同时放出热、烟和有毒有害气体, 从而引发火灾安全问题。一般而言, 材料的火灾危险性是指材料潜在的因燃烧、热蜕变等导致火灾危害的可能性。从材料的燃烧过程来看, 其火灾危险性包含引燃危险性、热危险性和非热危险性。

引燃危险性是指材料受到火源或热源作用发生着火燃烧的可能性。如果火源功率确定或热源提供的热通量确定, 则可使用引燃时间 (t_{ig}) 和临界引燃热通量 (CHF) 来表征材料在特定条件下的引燃危险性。引燃时间越短, 临界引燃热通量越低, 材料的引燃危险性