

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДИКАМИ

А. А. Зенин, С. В. Финяков

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, zenin31@list.ru

Обосновано применение микротермопарной методики, кратко изложены результаты изучения с ее помощью физики горения конденсированных веществ, в частности гексогена и октогена. Проанализированы возможности масс-спектрометрических (с пробоотбором) и оптических методик изучения химизма процессов в газовой фазе волн горения — на примере гексогена и октогена. Кратко обсуждены результаты измерений. Указаны ограничения, налагаемые на методики. Предложен метод уточнения химизма процессов в волнах горения.

Ключевые слова: волна горения, механизм, методики измерений.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры волн горения конденсированных веществ необходимо для понимания физикохимии процесса их горения и создания адекватных моделей процесса. Особое внимание последние годы уделялось изучению горения гексогена и октогена, поскольку они широко используются как ВВ, добавки к порохам и как окислители в современных смесевых топливах. Результаты этих исследований важны и как основа для сравнения с новыми энергетическими материалами. Структура волн горения гексогена и октогена исследована различными методиками с различающимися возможностями. Важно сравнить эти возможности и сопоставить получаемые результаты. В данной работе излагается обоснование микротермопарной методики, являющейся распространенной методикой изучения структуры волн горения конденсированных веществ. Указаны пределы измерений и их разрешающая способность. Даны основные результаты исследований волн горения этой методикой, причем более подробно — гексогена и октогена. Анализируются возможности измерений масс-спектрометрическими методами. Обращено внимание на особенности действия пробоотбора на пламя, и указаны ограничения, налагаемые на измерения в зонах малой ширины. Проанализированы результаты исследования зон горения октогена и гексогена современными оптическими методиками. Указаны ограничения, налагаемые на эти методики. Сопоставление результатов изучения зон горения разными методиками открывает пути уточнения механизмов горения этих нитраминол.

1. МИКРОТЕРМОПАРНАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР В ВОЛНАХ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Тонкие термопары впервые использовались в [1, 2] для получения распределений температуры в волнах горения порохов. Платиноплатинородиевые термопары заделывались в шашки пороха и при горении шашек проходили волну горения со скоростью горения, фиксируя распределение температуры в волне. Однако в [1, 2], как и в более поздних работах [3, 4], обоснование измерений практически отсутствовало, а это необходимо сделать ввиду сложности условий измерений и важности получаемых данных. Очевидно, что для получения таких распределений нужны как можно более тонкие термопары. В работах [5–9] использовалась проволока из вольфрам-рениевых сплавов ($W + 5\% Re$ и $W + 20\% Re$) диаметром 5, 10, 15 и 30 мкм. Эти сплавы позволяют измерять температуру до 3200 °С, т. е. получать полные температурные распределения, включая пламя, в волнах горения большинства конденсированных веществ. Фронт горения в конденсированной фазе (к-фазе) близок к одномерному (см. ниже), поэтому удобно использовать ленточные термопары с увеличенной разрешающей способностью. После прокатки проволок на вальцах получались термопарные ленты толщиной соответственно 1.5, 2.5, 3.5 и 7 мкм. Термопары «уголковой» формы, применявшиеся в [1–4], могут занижать температуру из-за большой разницы (три порядка) теплопроводностей термопар и среды. Поэтому в [5–9] использовали ленточные термопары П-образной формы с термоспаем посреди «плеча» (горизон-

тальной части), а для круглых термопар брали как можно больший угол между концами термопар (около 160°). Исследования [5] показали, что плечо длиной $(100 \div 50)h$ (h — толщина термопарной ленты) обеспечивает хорошую жесткость плеча и отсутствие влияния теплопотерь в концы на температуру термоспая.

1.1. Микротермопарные измерения температуры в газовой фазе и на границе фаз. Учет тепловой инерции термопар

При измерениях в газе у горячей поверхности, где регистрируются высокие градиенты температуры $\varphi = \frac{dT}{dx}$, нужно знать характеристики тепловой инерционности термопар — коэффициент теплоотдачи α или постоянную времени τ_0 . Их определяют с помощью проброса термопары с известной скоростью через зону повышенной температуры (пламя горелки). Разные термопары пробрасываются с различной скоростью, а затем по записям находят характерное время остывания τ_0 (понижение температуры в e раз). Известно, что изменение безразмерной температуры термопары Θ в этом случае описывается формулой (см. [10])

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_2 - T_0} = 1 - \exp(-Bi \cdot Fo), \quad (1)$$

где T_2, T_0 — температура пламени и начальная температура термопары, $Bi = 2\alpha\lambda_1/h$ — критерий Био, $Fo = 4a_1t/h^2$ — критерий Фурье, λ_1, a_1 — теплопроводность и температуропроводность термопары, h — ширина термопары, t — текущее время. Формула справедлива при $Bi \ll 1$, что выполняется для условий измерений. Представляя формулу (1) в виде $\Theta = 1 - \exp(-t/\tau_0)$, получаем связь между α и τ_0 для ленточных термопар: $\tau_0 = c_1\rho_1h/2\alpha$, где c_1, ρ_1 — удельная теплоемкость и плотность материала термопары. Аналогичные соотношения получены и для круглых термопар. Найденные значения коэффициента теплоотдачи α были представлены в виде связи критериев Нуссельта (Nu) и Рейнольдса (Re):

$$Nu = 0.72(Re)^{0.5}, \quad (2)$$

где $Nu = ab/\lambda$, $Re = mb/\mu$, b — ширина термопарной ленты ($b = 20h$), λ и μ — теплопроводность и динамическая вязкость газа, m — массовая скорость горения. Критерий Прандтля, обычно присутствующий в такой формуле,

в наших условиях близок к единице и входит в коэффициент 0.72. Среднеквадратичная ошибка определения этого коэффициента составляет $\pm 3\%$, а ошибка определения α — около 8%. В [11] показано, что значения α не изменяются при наклонном обдуве — при отклонении от нормали до 20°.

С помощью выражения (2) учитывается тепловая инерционность термопар, т. е. полученные термопарами профили могут быть перестроены в истинные профили температуры. Действительно, используя закон Ньютона для теплообмена тела со средой, получаем формулу для баланса тепла термопары:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2\alpha(T_3 - T)}{c_1\rho_1h}, \quad (3)$$

где T_3 — истинная температура газовой среды. С учетом (3) формула для пересчета экспериментальной кривой $T(x)$, измеренной термопарой, в истинную температурную кривую газовой фазы $T_3(x)$ приобретает вид

$$\frac{dT}{dx} = (r_b\tau_0)^{-1} \cdot (T_3 - T), \quad (4)$$

где r_b — линейная скорость горения. Практически формула (4) используется в виде конечных разностей [5]. Она показывает, что после выхода из к-фазы термопара, имеющая температуру к-фазы (см. п. 1.2), должна набрать разность температур среда — термопара, чтобы обеспечить дальнейший нагрев термопары по закону Ньютона. Размер этой переходной области («мертвой» зоны), как видно из формулы (4), составляет $r_b\tau_0$, а запаздывание температуры термопары по сравнению с температурой газа — $\varphi r_b\tau_0$. Для оценок этих величин

Таблица 1
Постоянная времени τ_0 термопар как функция скорости горения m и температуры среды T при $h = 3.5$ мкм

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_0, \text{мс, при } m, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$			
	0.25	0.5	1.0	3.0
500	4.5	3.2	2.3	1.3
1000	3.1	2.2	1.6	0.9
2000	2.0	1.5	1.1	0.6
3000	1.8	1.3	0.9	0.5

удобно пользоваться экспериментальной зависимостью из [5] $\tau_0 = f(m, T)$, которая приведена в табл. 1 для термопарной ленты толщиной $h = 3.5$ мкм. Для термопар другой толщины значения τ_0 определяются из соотношения $\tau_0 \sim h^{3/2}$, которое выводится из (2). В настоящей работе зависимость $\tau_0 = f(m, T)$ представлена для продуктов горения гексогена. Информация о продуктах взята из результатов измерений методами пробоотбора и оптическими (см. ниже). Оценки теплофизических параметров газовой среды, входящих в критерии Nu и Re, проводились по составу продуктов сгорания; при этом использовалась модель переменного состава газовой фазы (см. [12]). Получены следующие зависимости для этих параметров. Для газовой фазы гексогена:

$$\lambda = (0.1828 \cdot \sqrt{T} - 3.696) \cdot 10^{-4} \text{ [кал/(см} \cdot \text{К} \cdot \text{с)]},$$

$$c_p = 0.612 - 500.959/T + 221\,700/T^2 \text{ [кал/(г} \cdot \text{К)]}.$$

Для газовой фазы октогена:

$$\lambda = (0.1875 \cdot \sqrt{T} - 3.868) \cdot 10^{-4} \text{ [кал/(см} \cdot \text{К} \cdot \text{с)]},$$

$$c_p = 0.618 - 528.475/T + 244\,600/T^2 \text{ [кал/(г} \cdot \text{К)]}.$$

Динамическая вязкость газов вычислялась по формуле $\mu = \lambda/c_v$, где $c_v = c_p/1.25$. Значения τ_0 получены для волн горения гексогена, но они справедливы и для октогена и, в первом приближении, для многих энергетических материалов, так как зависимость τ_0 от состава газовой среды достаточно слабая. Размер $r_b \tau_0$ всегда можно сделать на порядок меньше зоны быстрого изменения температуры у поверхности, если взять достаточно тонкие термопары. При давлениях $p \leq 1 \div 2$ МПа, т. е. при $m \leq 0.3 \div 0.5$ г/(см²·с), для измерения зависимости $T(x)$ в газовой фазе можно пользоваться термопарами толщиной $h = 7$ мкм, при $p = 2 \div 10$ МПа ($m \approx 0.5 \div 2.5$ г/(см²·с)) — термопарами $h = 3.5$ мкм. При более высоких давлениях и скоростях горения нужны термопары толщиной $h = 2.5 \div 1.5$ мкм. Все расчеты проверены методом «стремления к нулевому размеру термопар», т. е. для построения профилей $T(x)$ использовались термопары последовательно уменьшаемых толщин и диаметров. Сравнение записей показало, что действительно нет заметного различия профилей (в пределах обычного разброса), полученных термопарами указанных размеров при приведенных

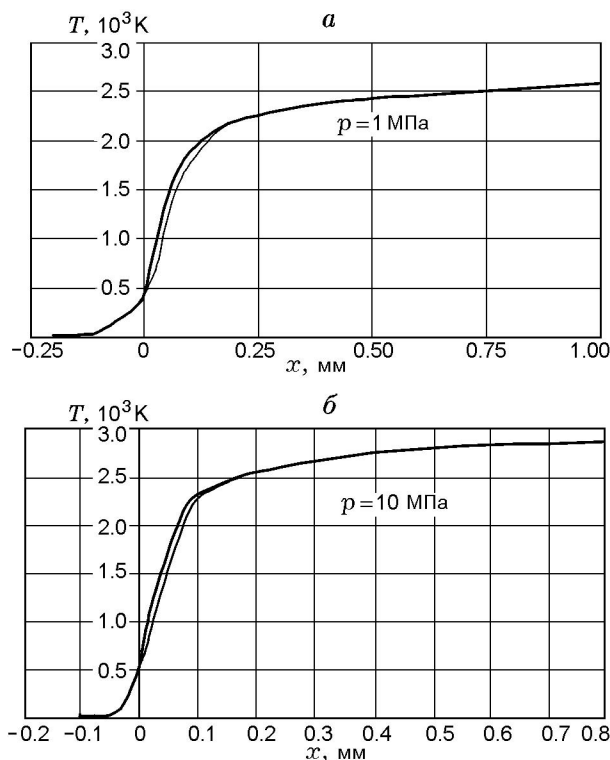


Рис. 1. Учет тепловой инерционности термопар в газовой фазе гексогена:

$T_0 = 20$ °С; тонкие линии — осредненные записи профилей температуры термопарами толщиной $h = 7$ (а) и 3.5 мкм (б), толстые — истинные температуры, пересчитанные по формуле (4)

выше значениях m . На рис. 1 представлены записанные термопарами (осредненные) распределения температуры в газовой фазе гексогена (тонкие линии), а также истинные температурные распределения (толстые линии), пересчитанные по формуле (4). Рисунки показывают, что поправки на инерционность термопар малы. Они лишь приближают профили температуры к поверхности на малые расстояния $r_b \tau_0$. Действительно, $r_b \tau_0 = 10$ мкм при $p = 1$ МПа ($h = 7$ мкм) и $r_b \tau_0 = 7$ мкм при $p = 10$ МПа ($h = 3.5$ мкм). Для октогена получены практически те же поправки. Для баллистических порохов, активного связующего GAP (глицидилазидполимер) и различных смесевых систем (GAP/HMX, GAP/RDX и др.) значения $r_b \tau_0$ и $\varphi r_b \tau_0$ меньше вышеуказанных в полтора-два раза (при соответствующих m). Важно подчеркнуть, что у исходного и перестроенного профилей градиенты температуры φ у поверхности одинаковы из-за регулярного режима теплообмена термопара — газ

(см. [11]). В заключение этого пункта укажем, что, несмотря на эти расчеты, каждое новое конденсированное горючее сначала исследовалось с вариацией толщин термопар и их формы.

1.2. Термопарные измерения в к-фазе

Для обоснования термопарных измерений в к-фазе использовались модельные эксперименты и расчетные модели прохода термопары заметной толщины через тепловой слой, в том числе и при выходе термоспая под небольшим углом к горячей поверхности. Численно решалась задача теплопроводности для проходящей через металлическую пластину конечной толщины экспоненциальной тепловой волны, соответствующей некоторой скорости горения m и температуре поверхности T_s , и находились искажения волны пластиной. В качестве граничного условия на границах пластины и к-фазы брали равенство температур и тепловых потоков. Увеличение толщины пластины и скорости горения m , естественно, приводило к снижению значений T_s из-за теплопотерь на нагрев пластины. Считалось допустимым снижение T_s на 3 %. Размеры теплового слоя при этом практически не изменялись. Расчеты показали, что измерения распределения температуры в тепловом слое к-фазы при этом условии можно проводить для реальных порохов и значений m и T_s термопарами толщиной не более 20 % толщины теплового слоя l к-фазы. Эти расчеты проверялись экспериментами, в частности, методом «стремления к нулевому диаметру термопар». Показано, что при выполнении этого условия профили температуры в к-фазе получаются близкими к истинным.

Отсутствие влияния перекосов ленточных термопар. Отсутствие такого влияния доказано экспериментально — при специально сделанных наклонах плоскости термоспая к поверхности горения до $\approx 3 \div 5^\circ$. Следует также отметить, что регистрация изломов в начале «мертвой» зоны профиля при выходе термопары в газовую фазу показывает, что плоскость плеча термопары часто выходит из к-фазы строго параллельно поверхности. Без такой параллельности невозможна регистрация такого тонкого эффекта, как излом профиля при выходе на поверхность (см. стрелки на рис. 2, а). Естественно считать, что это выравнивание — следствие перетекания по термопаре тепла от

более «горячих» участков слегка перекошенного плеча к более «холодным», что и выравнивает систему плеча — фронт. Эти данные снимают сомнения работы [13].

Рост температуропроводности χ теплового слоя к-фазы при увеличении давления, скорости горения и температуры поверхности. Этот эффект — один из результатов, установленных при измерении профилей температуры в к-фазе. Он получен для различных веществ, включая октоген и гексоген (см. строку 10 в табл. 2). Величина χ при $p = 0.1$ МПа, как правило, близка к 10^{-3} см²/с (значению, обычно получаемому в лабораторных условиях), однако уже при $p = 1$ МПа она увеличивается до $(1.1 \div 1.8) \cdot 10^{-3}$ см²/с, а при $p = 10$ МПа может составлять $(2.5 \div 3) \cdot 10^{-3}$ см²/с. Если этот рост не принимать во внимание, то априорные оценки толщин теплового (l) и расплавленного (l_m) слоев к-фазы для повышенных давлений будут ошибочными. Именно это не учитывалось в работе [13].

1.3. Измерения температуры горячей поверхности

Методы измерения температуры поверхности долго развивались и совершенствовались (см. [5–9]). Наиболее точным, но весьма трудоемким является метод «визуализации». Он включает два этапа. Сначала проводят измерение температуры поверхности прижимаемой к поверхности термопарой, причем измерение прерывается гашением поверхности струей хладагента (часто — воды). Затем рассматривается положение термоспая на погашенной поверхности. Измерение считается состоявшимся, если термоспай плотно прилегает к поверхности (не выступает и не погружен в нее). Менее надежным, но более простым является метод определения указанного выше излома на температурном профиле, полученном термопарой. Очевидно, что значение T_s — это температура начала излома.

1.4. Одномерность фронта горения в к-фазе

Анализ профилей температуры и тепловой структуры волн горения конденсированных веществ проводился в предположении одномерности и послонности распространения фронта горения, что требует обоснования. Такое обоснование для к-фазы многих горящих конденсированных веществ и широкого круга условий горения дано в работах [5, 14, 15]. Для

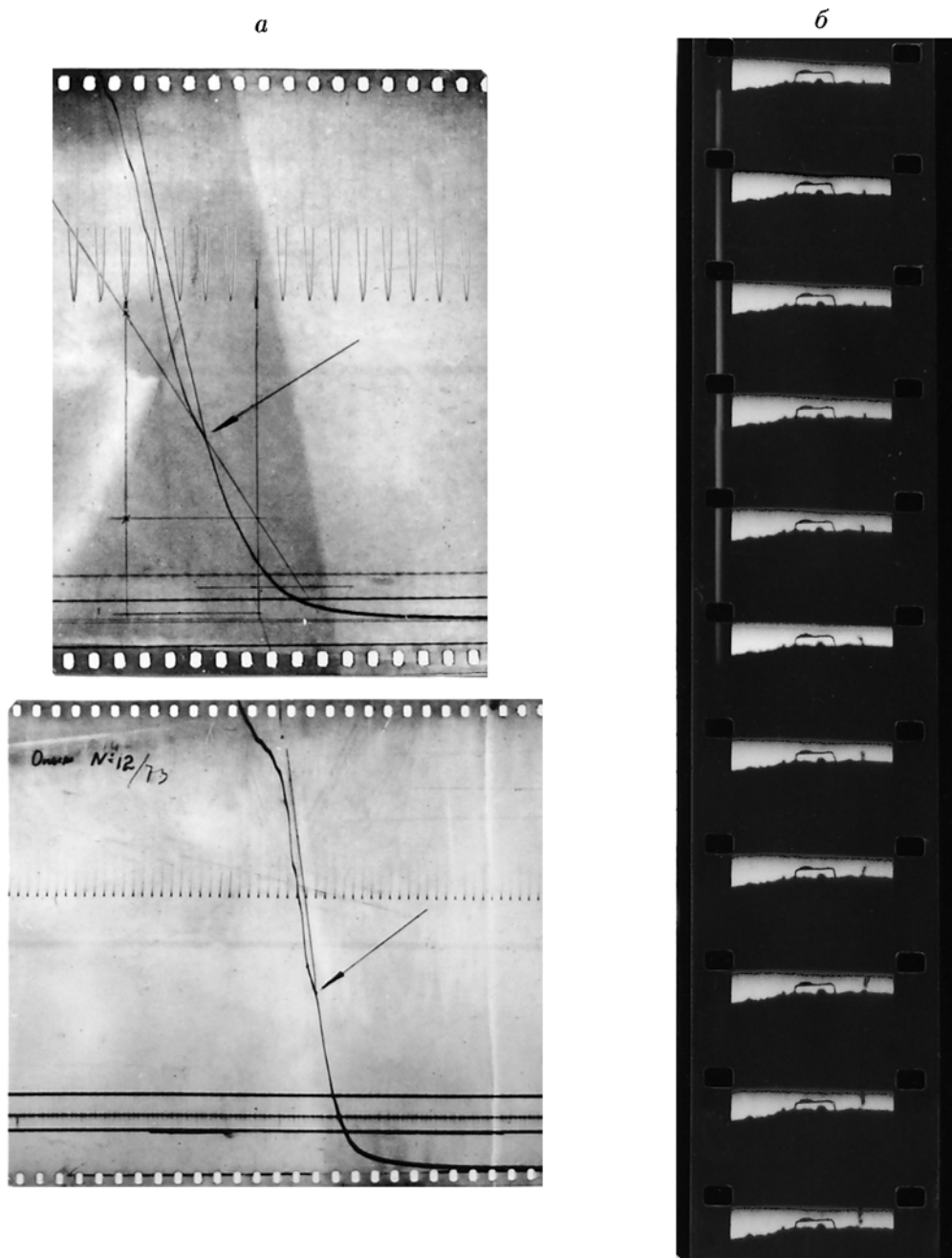


Рис. 2. Осциллограммы записи профиля температуры при горении пороха (*a*, стрелкой указан излом при выходе термопары на поверхность) и микрокиносъемка выхода термопары толщиной $h = 7$ мкм из горячей поверхности баллиститного пороха при $p = 3$ МПа (*б*)

этого под микроскопом измеряли неровности в различных частях погашенной поверхности горения и определяли вероятность появления той или иной неровности на характерном интервале (обычно равном толщине теплового слоя l к-фазы) в зависимости от величины этой

неровности. Как правило, получались монотонно спадающие кривые, т. е. чаще всего встречались очень малые неровности. Оказалось, что вероятность нахождения на поверхности горения неровности даже размера $(0.1 \div 0.2)l$ близка к нулю. Это, очевидно, означает, что горе-

Таблица 2

Параметры зон горения гексогена/октогена ($T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

№ п/п	p , МПа	0.1	0.5	1	2	5	10
1	m , г/(см ² ·с)	0.08/0.07	0.28/0.26	0.48/0.46	0.84/0.78	1.76/1.42	2.66/2.2
2	T_s , °С	320/312	390/385	420/424	465/461	515/505	540/527
3	φ_0 , 10 ⁴ К/см	10/8	15/12.7	20/18.5	22/23	25/28	28/36
4	q , кал/г	152/138	71/64	58/54	43/38	30/22	16/26
5	q_r , кал/г	7/10	6/5	6/4	5/4	3/3	3/3
6	Q , кал/г	-11/-8	99/100	127/125	164/153	203/184	219/198
7	l , мкм	190/268	80/75	60/45	40/38	30/24	20/18
8	l_m , мкм	130/50	70/20	50/25	35/20	30/17	20/14
9	l_R , мкм	13/15	9/6.4	6.7/5.0	4.8/3.8	2.1/1.7	1.5/1.6
10	χ , 10 ⁻³ см ² /с	0.9/0.9	1.4/0.9	1.6/1.1	1.9/1.3	2.6/1.7	3.0/2.4
11	λ_s , 10 ⁻⁴ кал/(см·К·с)	6/6	9.5/6	11/7.5	13/9.0	18/11.6	20/16
12	T_f , °С	2 100/2 100	2 500/2 450	2 600/2 500	2 700/2 700	2 820/2 750	2 860/2 750
13	L , мм	1.2/1.0	1.2/0.8	1.0/0.7	1.0/0.6	0.8/0.5	0.6/0.4
14	ζ	0.29/0.25	0.60/0.58	0.68/0.66	0.78/0.75	0.90/0.84	0.94/0.89
15	Ω	12.5/15.6	83/20	134/42	210/42	360/64	440/70
16	F_k , ккал/(см ³ ·с)	-0.001/0.2	33/43	95/120	285/330	1760/1580	4180/2870
17	F_0 , ккал/(см ³ ·с)	0.4/1.7	14.5/10	35/26	70/55	170/175	330/290
18	L_R , мм	0.45/0.65	0.40/0.40	0.25/0.25	0.18/0.20	0.15/0.13	0.13/0.10

ние близко к одномерному практически на всей поверхности горения. Послойность распространения фронта горения доказана в [5] с использованием микрокиносъемки термпары, удаляющейся от горячей поверхности (см. рис. 2). Исследования показали, что погашенная поверхность циклических нитраминов более гладкая, чем у баллиститных порохов.

1.5. Точность привязки профилей температуры к поверхности и другие вопросы методики

Важным достоинством термпарных измерений в зонах горения конденсированных веществ является исключительная по точности привязка профиля температуры к поверхности горения. Действительно, градиент температуры у поверхности составляет $10 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мкм}$ (см. [5–9] и табл. 2, строка 3). А это свидетельство того, что точность расстояния до горячей поверхности той или иной точки профиля исчисляется в микрометрах. Такой точностью привязки не обладает ни один из других мето-

дов изучения волн горения конденсированных веществ.

Оптический контроль за микротермопарными измерениями. Возможность получения дополнительной информации при совмещении микротермопарной методики с фото- и кинорегистрацией выхода термпары в газовую фазу изучалась в [5]. Процесс горения регистрировался скоростной киносъемкой через микроскоп с увеличением до 20 раз. Киносъемку синхронизировали с термпарной записью. Проводилась также фотосъемка на чувствительную аэрофото пленку с увеличением до 100 и с мощной подсветкой. В микрокиносъемке использовались синхронная импульсная подсветка каждого кадра на просвет и специальные светофильтры, отсекающие излучение пламени. Пример такой высококачественной микрокиносъемки ленточной термпары ($h = 7 \text{ мкм}$) в газовой фазе горящего баллиститного пороха представлен на рис. 2, б.

Следует отметить, что из-за объективных трудностей не удалось получить достаточно

качественную киносъемку термопары в газе при подсветке «на отражение». Поэтому попытки зафиксировать момент выхода термопары из горячей поверхности оказались неудачными. Другими словами, была показана невозможность оптической привязки с необходимой точностью термопарных записей к горячей поверхности. Однако синхронизированные микрокиносъемка и микротермопарная регистрация обеспечили контроль за поведением термопар при измерениях в газовой фазе многих горящих конденсированных веществ.

Прилипание к-фазы к термопарам. При выходе термопар из горячей поверхности возможно прилипание к-фазы к термопаре и, как следствие, существенное искажение профиля температуры. Этот вопрос исследовался специально. Обнаружено, что прилипание — чрезвычайно редкое явление, имеющее место лишь при исключительно низких скоростях горения и чрезвычайно низкой вязкости к-фазы. Его наблюдали только при измерении профилей $T(x)$ в жидких нитроглицерине и нитрогликоле при $p = 1$ атм. Небольшое загущение их коллоксилином или увеличение давления до $p \approx 0.3$ МПа приводило к исчезновению прилипания. Для твердых конденсированных веществ прилипание не обнаружено ни в одном горящем конденсированном веществе.

Следует отметить, что ввиду больших градиентов температуры у поверхности даже малейшее прилипание кардинально трансформирует профиль, причем трансформация носит столь ярко выраженный характер, что по ней явление легко идентифицируется. Характерные признаки прилипания: растянутый профиль температуры в к-фазе (т. е. при $T < T_s$) — протяженностью в десятки характерных толщин l теплового слоя; очень большой градиент температуры после отрыва пленки жидкой к-фазы, на порядок превышающий максимально возможные значения (которые легко оценить в случае испарения к-фазы тепловым потоком из газа).

Отсутствие катализа на термопарах. Изучалось влияние термопар на химический процесс в газовой фазе горящих конденсированных веществ, в частности возможность каталитического воздействия и окисления термопар в процессе измерений. Для этого термопары покрывали тонким слоем буры. Для вольфрам-рениевых термопар воздействия не обнаружены ни в одном из изученных веществ [5].

О сгорании вольфрам-рениевых термопар. Конечно, даже вольфрам-рениевые термопары могут сгорать при горении высококалорийных энергетических систем, например металлизированных порохов или систем, в газовой фазе которых присутствует повышенное количество кислородсодержащих продуктов (ПХА, АДН). Однако опыт показывает, что термопары почти всегда успевают записать профиль температур до того, как сгорают. Это наблюдается и при горении октогена и гексогена. Следует указать, что воспламенение вольфрам-рениевых термопар сильно зависит от температуры и при высоких ее значениях фиксируется по резкому повышению температуры перед разрушением термопар, и, соответственно, такие измерения легко отбраковать.

1.6. Измерение температуры в высокотемпературной части газовой фазы

Вольфрам-рениевые термопары, используемые при измерениях температур пламени различных конденсированных веществ, позволяют, как правило, получать полные профили температур вплоть до значений, близких к 3000 °С. Связано это с кратковременностью процесса измерения: термопары успевают прогреться до конечной температуры прежде разрушения. Полные распределения температуры получены и при горении октогена и гексогена (см. §2), причем термодинамическая (расчетная) температура пламени T_f зафиксирована лишь при $p = 4 \div 5$ МПа. Практически всегда удается измерить реальную максимальную температуру пламени в волне, поскольку после достижения максимума температура снижается из-за теплопотерь, неизбежных даже в центре шашек при их горении в бомбе постоянного давления. Термопарное зондирование пламен проводилось на расстояниях до $3 \div 5$ мм, заведомо превышающих измеренные толщины газовой фазы L . Указанное недогорание нитраминнов при пониженных давлениях есть следствие протяженных размеров зон их газовой фазы. Именно поэтому при горении шашек диаметром около 10 мм теплопотери через боковую поверхность пламени не дают реакциям пройти до конца при этих давлениях. С повышением давления протяженность реакционных зон газовой фазы сокращается, что и позволяет зафиксировать теоретические значения T_f в центре шашек, горящих в бомбе постоянного давления.

Радиационные теплопотери термопар. При измерении температуры пламени термопарами необходимо учитывать радиационные потери самих термопар. Это особенно важно для пламен октогена и гексогена, характеризующихся большими значениями T_f . Радиационные потери зависят от тепловой инерционности самих термопар, так как разность температур пламени и термопары существенно зависит от значений α . Для того чтобы установить величину занижения температуры термоспая ΔT_f из-за радиационных потерь тепла, возьмем формулу для баланса тепла термопары (3) и введем в нее тепловые потоки излучением термопары и газа пламени. Нетрудно получить, что

$$\Delta T_f = (\varepsilon \sigma T^4 - k_0) / 2\alpha, \quad (5)$$

где $\Delta T_f = T_f - T$, σ — постоянная Стефана — Больцмана, ε — степень черноты термопары ($\varepsilon \approx 1$), k_0 — радиационный поток тепла от газов пламени. Значения k_0 для разных топлив измерялись с помощью световых микрокалориметров в [5, 16, 17]. Оценки k_0 для наших условий дают значения $1.6 \div 16$ кал/(см² · с) в зависимости от m и p . При измерениях T_f в пламенах октогена и гексогена получены следующие значения ΔT_f , которые и учитывались для значений T_f в строке 12 табл. 2: при $0.1 \div 10$ МПа ленточные термопары толщиной 3.5 мкм дают занижение температуры $\Delta T_f = 200 \div 350$ °С, а при толщине 7 мкм — $260 \div 430$ °С.

Недогорание в газовой фазе. Измеренные термопарами значения T_f для изученных нитраминол приведены в табл. 2. Оказалось, что реальная температура пламени при пониженных давлениях существенно ниже теоретической. Высокая полнота сгорания для октогена и гексогена достигается, как уже отмечалось, лишь при $p = 4 \div 5$ МПа. Этот результат требует особого внимания. Теплопотери в боковую поверхность пламени как причина этого недогорания указаны выше. Учет этого фактора особенно существен, когда требуется значительное время для завершения реакции. В этом отношении примечательны опыты сжигания порохов и ракетных топлив в ракетных камерах, где теплопотери пламени в боковую поверхность отсутствуют [14, 15]. Было получено, что баллиститные пороха в камерах сгорают с высокой полнотой лишь при $p > 4 \div 5$ МПа, а смесевые — при $p > 1.5 \div 3$ МПа. Неполнота сгорания при пониженных давлениях в этих условиях есть следствие нехватки

времени для завершения реакции в продуктах во время их пребывания в камере сгорания. Таким образом, установленное термопарами измерениями недогорание циклических нитраминол при низких давлениях в бомбе постоянного давления не противоречит имеющемуся опыту.

1.7. Получение осредненных профилей температуры методом регрессионного анализа

Набор профилей температуры, записанных микротермопарами в одном и том же режиме горения, практически всегда неодинаков, даже для таких веществ, как баллиститные пороха и монотоплива октоген, гексоген и перхлорат аммония. Этот набор профилей нуждается в осреднении, поскольку дальнейшую обработку желательнее проводить с профилем, однозначно представляющим режим. Процедура осреднения должна быть максимально формализована. Такой объективный подход представляет метод регрессионного анализа [18, 19]. Его применение удобно продемонстрировать на примере набора n однозонных профилей газовой фазы для некоторого режима горения. На первой стадии каждый i -й профиль ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) протяженностью b_i разбивается на две части: реакционную, с большим градиентом температуры — часть a_i , и область догорания, с низким градиентом — часть $(b - a)_i$. Индивидуальные профили каждой части описываются простейшими уравнениями:

$$T_i(x) = T_{a_i} - [(T_{a_i} - T_s) - (kT_{a_i} - T_s)(x/b)] \exp(-x/b), \quad (\text{часть } a_i)$$

$$T_i(x) = T_{b_i} - [(T_{b_i} - T_a) - (kT_b - T_a) \times (x - a)/b] \exp[-(x - a)/b], \quad (\text{часть } (b - a)_i),$$

где $k = 1 - 0.1e = 0.728$. Выбор точки раздела, находящейся на расстоянии a_i от поверхности, как показывают расчеты, практически не влияет на конечный результат. Значения T_{a_i} каждого профиля находятся по соответствующему i -му профилю. Для получения осредненного профиля реакционной зоны экспоненту части a_i разлагают в ряд для каждого i -го профиля. При этом получают уравнения

$$T_i(x) = T_s + [(1 + k)T_{a_i} - 2T_s] \frac{x}{b_i} - (kT_{a_i} - T_s) \frac{x^2}{b_i^2}. \quad (6)$$

Для нахождения средних значений \tilde{T}_a и \tilde{b} строится регрессионная кривая, подобная (6). Очевидно, она должна иметь вид

$$Z = T_s + Dx + Gx.$$

Отсюда получаем, что

$$D = \frac{(1+k)\tilde{T}_a - 2T_s}{\tilde{b}}, \quad G = \frac{k\tilde{T}_a - T_s}{\tilde{b}^2}. \quad (7)$$

Далее вводится условие наименьших квадратов, т. е. вводится функция F с требованием минимума значений:

$$F = \sum [Z - T_i(x)]^2 = \min. \quad (8)$$

Суммирование ведется по i от 1 до n . Условие (8) означает, что $\frac{\partial F}{\partial D} = 0$ и $\frac{\partial F}{\partial G} = 0$. Отсюда нетрудно получить выражения для D и G [18, 19]:

$$G = \left[\sum (x_i^3) \sum (T_i x_i) - \sum x_i \sum (T_i x_i^2) + T_s \left(\sum x_i^2 \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i^3 \right) \right] / \left(\sum x_i^3 \sum x_i^3 - \sum x_i^4 \sum x_i^2 \right),$$

$$D = \left[\sum (T_i x_i^2) - T_s \sum x_i^2 - G \sum x_i^4 \right] / \sum x_i^3.$$

Значения \tilde{T}_a и \tilde{b} несложно определить по формулам (7). Таким образом, осредненный профиль в реакционной зоне имеет вид

$$\tilde{T}(x) = \tilde{T}_a - \left[(\tilde{T}_a - T_s) - (k\tilde{T}_a - T_s) \frac{x}{\tilde{b}} \right] \times \exp \left(- \frac{x}{\tilde{b}} \right).$$

По такой же схеме строится осредненный профиль для зоны догорания. При этом вместо x_i следует брать значения $y_i = (x_i - \tilde{a})$, а вместо T_s — значения \tilde{T}_a . Аналогичный метод используется для двухзонных профилей и для профиля в зоне a . Обычно получается, что для зоны реакции разброс значений ΔT_i не более $100 \div 150$ °С, а для зоны догорания — около $150 \div 200$ °С.

2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОТЕРМОПАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОЛН ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1. Тепловые эффекты в зонах волны горения

Обработка профилей температуры, полученных для различных конденсированных веществ, показывает, что в широком интервале давлений у всех изученных веществ (к настоящему времени изучено более сотни систем) в реакционном слое к-фазы выделяется существенное количество тепла (см. [5–9]). В табл. 2 приведены полученные параметры зон горения гексогена и октогена (теплота плавления соответственно 29 и 24 кал/г), из которых видно, что и для этих веществ в основном режиме горения (при $p > 0.1$ МПа) в реакционном слое к-фазы (строка 6 табл. 2) выделяется существенное количество тепла Q . Подчеркнем, что оно примерно на порядок меньше суммарного тепловыделения в волне [5–9, 14, 15, 20]. Подвод теплопроводностью из газа в к-фазу q , в свою очередь, примерно на порядок меньше тепловыделения в к-фазе (для октогена и гексогена — при $p > 0.2$ МПа). Теплоподвод излучением пламени q_r составляет около 10 % теплоподвода из газовой фазы теплопроводностью (для неметаллизированных систем). Аналогичная картина наблюдается для многих конденсированных веществ (с той разницей, что отрицательный тепловой эффект у гексогена и октогена при $p \leq 0.1$ МПа является особенностью только этих двух веществ, см. [7–9]). Итак, примерно 90 % тепла, необходимого для нагрева к-фазы конденсированных веществ до температуры поверхности T_s , выделяется в реакционном слое к-фазы. Эти данные давно известны и являются ответом на вопрос, поставленный в работе [13].

2.2. О ведущих реакциях в волне горения

В работах [5–9, 14, 15] показано, что при стационарном горении конденсированных веществ процесс горения определяется тепловыделением Q в реакционном слое к-фазы и, в меньшей степени, теплоподводом q теплопроводностью из газа, точнее — из низкотемпературной зоны, прилегающей к горячей поверхности с «кондуктивным» размером $\lambda/c_p t$ (исключение — см. табл. 2). Влияние газовой фазы, несмотря на малость теплоподвода из газа,

объясняется тем, что значения T_s входят в экспоненту закона газификации (см. ниже п. 2.4), вследствие чего даже 10%-я добавка от q в величину T_s может заметно увеличить скорость горения. Влияние теплоподвода q на скорость горения в стационарном режиме обнаруживается при введении катализаторов в порох, которые увеличивают скорость горения (обычно частицы катализаторов наносятся на сажу, которая задерживает их у поверхности и увеличивает время их «работы» в управляющей части газовой фазы). Сильное влияние теплоподвода из газовой фазы в к-фазу наблюдается при эрозионном горении. При обдуве горячей поверхности высокоскоростной газовой поток становится турбулентным и коэффициент теплопроводности газа из ламинарного (λ) трансформируется в турбулентный (λ_T). Эта трансформация существенно увеличивает поток тепла из газа. Скорость горения при этом может возрасти в несколько раз (см. [6, 21]).

2.3. Одновременное испарение и разложение гексогена и октогена в реакционном слое к-фазы

В работах [7–9] показано, что измеренные значения тепловых эффектов в реакционном слое к-фазы могут быть использованы для оценки доли разложения в продуктах газификации, покидающих горящую поверхность этих нитраминол. Доля разложения определялась по формуле

$$\zeta = (Q - Q_e)/(Q^* - Q_e), \quad (9)$$

где Q^* и Q_e — максимальное тепловыделение в к-фазе и теплота испарения нитрамина соответственно. При начальной температуре образцов $T_0 = 20$ °С получено, что $Q^* = 240$ кал/г для гексогена и $Q^* = 235$ кал/г для октогена. Для теплот испарения принято, что $Q_e = -115$ кал/г для гексогена и -90 кал/г для октогена. В табл. 2, строка 14, приведены полученные значения ζ . Видно, что при $p = 0.1$ МПа меньше трети газообразных продуктов вещества покидают горящую поверхность в виде продуктов разложения (25 ÷ 29 %), а остальное — это пары гексогена или октогена. При $p = 0.5$ МПа разлагается уже больше половины (58 ÷ 60 %). При $p = 1$ МПа разлагается 66 ÷ 68 % исходного вещества, при $p = 2$ МПа — 75 ÷ 78 %, а при $p = 10$ МПа — 89 ÷ 94 %. Таким образом, с ростом давления количество испаряющегося исходного вещества быстро уменьшается и при $p = 10$ МПа

практически весь гексоген и октоген покидают поверхность в виде продуктов разложения. Видно, что значения ζ для гексогена и октогена близки. В следующем параграфе показано, что присутствие паров нитраминол над горячей поверхностью идентифицируется также масс-спектрометрическими методами.

2.4. Единые законы газификации гексогена и октогена

Одновременные измерения в каждом из режимов горения температуры поверхности T_s и скорости горения m позволяют получить зависимость $m(T_s)$. Для ее описания можно пользоваться [5–9, 14, 15] выражением вида

$$m = A \exp(-E/2RT_s),$$

где E — эффективная энергия активации, R — газовая постоянная.

Зависимости $m(T_s)$ названы макрокинетическими законами газификации (в западной литературе — законы пиролиза). Оказалось, что законы газификации гексогена и октогена одинаковы. Для них получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} m &= 1.1 \cdot 10^4 \exp(-28\,000/2RT_s), & \text{если } T_s \leq 773 \text{ К}, \\ m &= 1.33 \cdot 10^7 \exp(-50\,000/2RT_s), & \text{если } T_s > 773 \text{ К} \end{aligned} \quad (10)$$

(m — в г/(см²·с), T_s — в К). Можно полагать, что полученные здесь энергии активации свидетельствуют о существенной роли испарения этих нитраминол в реакционном слое к-фазы до $p = 2 \div 5$ МПа, несмотря на большие положительные значения Q при $p > 0.1$ МПа. При этом имеет смысл говорить о лимитирующей роли процесса испарения гексогена в общем, суммарно экзотермическом процессе газификации реакционного слоя. При $p > 2 \div 5$ МПа определяющая роль переходит, по-видимому, к термическому разложению в этом слое, что отражается на увеличении энергии активации до значений, типичных для процессов термического разложения.

Применение соотношений (10) позволяет получать значения T_s с точностью, существенно более высокой, чем экспериментальные ошибки измерения T_s . Это объясняется большим массивом данных, использованных для нахождения законов (10).

2.5. Распределения скорости тепловыделения по зонам волны горения и каскадный характер горения

Принципиальной важности результат для физики горения твердых топлив получается при нахождении скоростей тепловыделения в волне горения. Распределения объемной скорости тепловыделения по газовой фазе $F(x)$ приведены в [8, 9] по результатам численного решения уравнения теплопроводности для стационарно распространяющейся волны по специальной программе. Результаты расчетов для гексогена и октогена представлены на рис. 3–6. Видно, что в основном режиме горения ($p > 0.1$ МПа) скорость тепловыделения максимальна у поверхности и с ростом расстояния x от поверхности только уменьшается. Областью тепловыделения является вся зона газовой фазы (размера L), однако скорость тепловыделения в различных частях этой зоны различна: в начале зоны она высокая, а затем в обла-

сти догорания становится малой. Имеет смысл назвать, для удобства, начальную часть областью первичных реакций, а область догорания — вторичных реакций. Характерным размером зоны интенсивного тепловыделения в газовой фазе будем считать тот, при котором скорость тепловыделения падает на порядок от максимального значения. Обозначим его L_R (строка 18 в табл. 2). Видно, что значения L_R существенно меньше L , особенно при повышенных давлениях.

В работах [8, 9] показано, что по профилям температуры можно оценить среднюю скорость тепловыделения F_k в реакционном слое к-фазы. Необходимые для этого значения теплопроводности теплового слоя к-фазы λ_s и толщина реакционного слоя к-фазы l_R приведены в строках 11 и 9 табл. 2. Результаты работ [8, 9] показывают, что эта скорость максимальна в волне горения, т. е. всегда $F_k > F_0$, где F_0 — максимальная скорость тепловыделения в газовой фазе (при $p > 0.1$ МПа максималь-

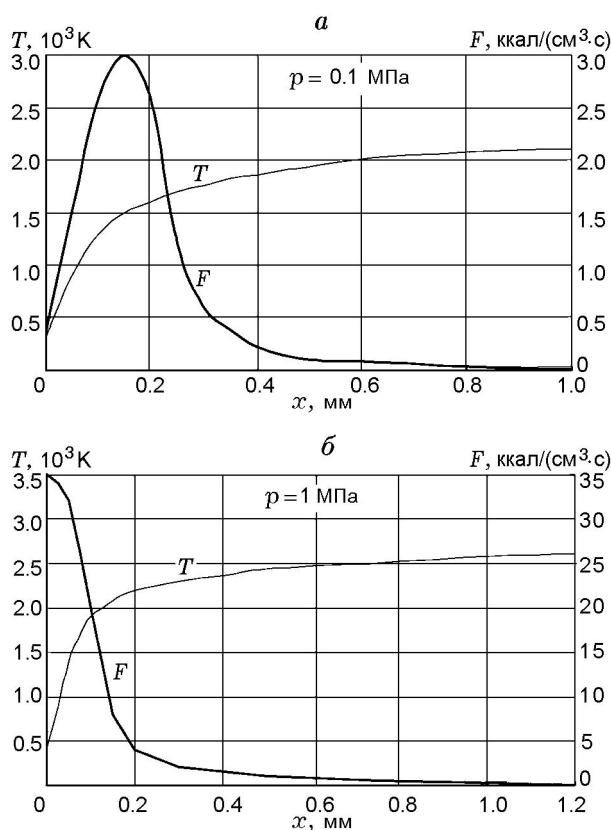


Рис. 3. Распределения температуры и скорости тепловыделения в газовой фазе волн горения гексогена при $p = 0.1$ и 1 МПа ($T_0 = 20^\circ\text{C}$)

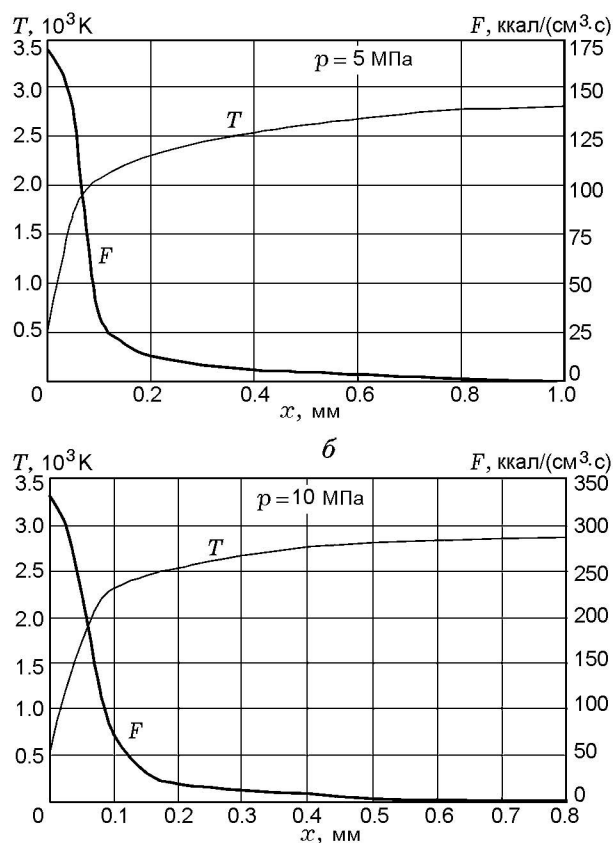


Рис. 4. Распределения температуры и скорости тепловыделения в газовой фазе волн горения гексогена при $p = 5.0$ и 10 МПа ($T_0 = 20^\circ\text{C}$)

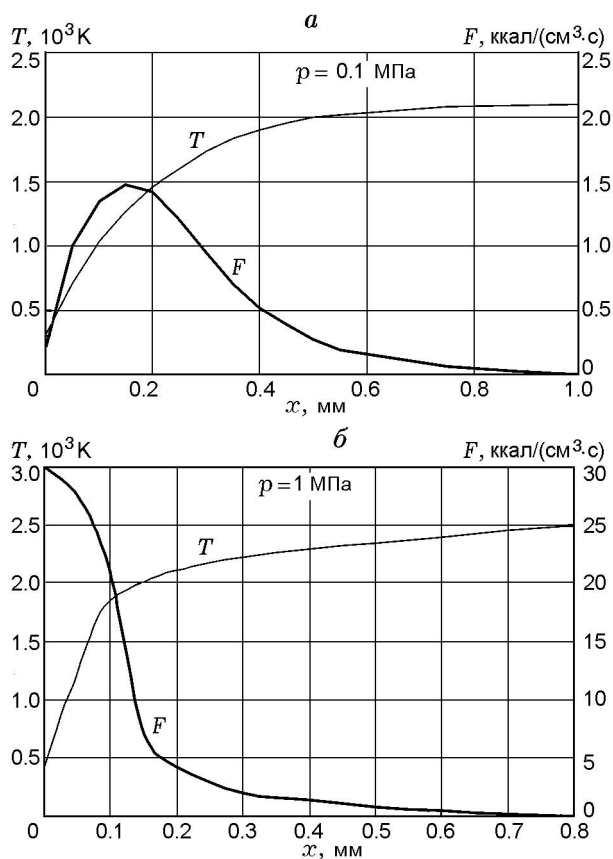


Рис. 5. Распределения температуры и скорости тепловыделения в газовой фазе волн горения октогена при $p = 0.1$ и 1 МПа ($T_0 = 20^\circ\text{C}$)

ная скорость достигается строго на поверхности). Табл. 2 демонстрирует эти результаты (см. строки 16 и 17).

Каскадный характер горения конденсированных веществ. Главной физической характеристикой процесса горения является вид функции скорости тепловыделения в волне. Представленные на рис. 3–6 зависимости и полученное выше неравенство $F_k > F_0$ позволяют назвать характер изменения этой характеристики каскадным. Действительно, максимальная скорость тепловыделения всегда достигается в самом начале волны, т. е. в реакционном слое к-фазы, а при выходе в газовую фазу эта скорость резко падает и далее, по мере удаления от поверхности, монотонно уменьшается. Каскадный характер падения скорости тепловыделения наблюдается при всех основных режимах горения гексогена и октогена. Он имеет место и для всех изученных конденсированных веществ — для моноотплав, баллиститных и смесевых порохов. Даже для двухзонных струк-

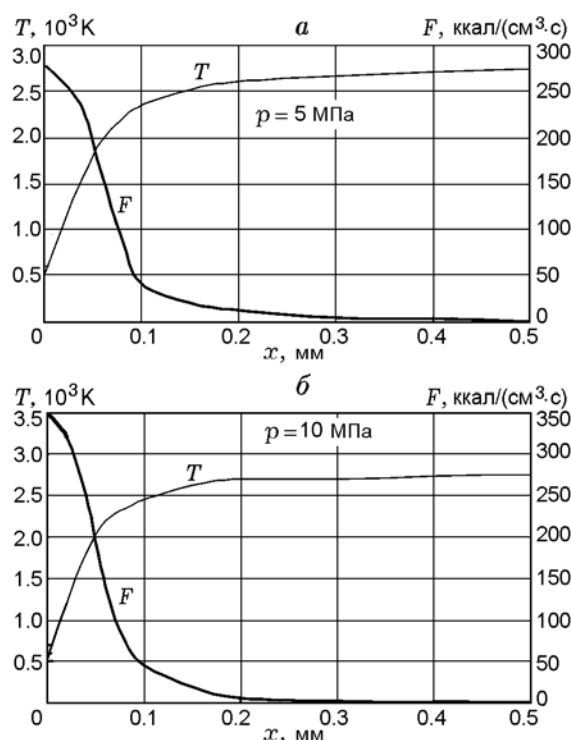


Рис. 6. Распределения температуры и скорости тепловыделения в газовой фазе волн горения октогена при $p = 5.0$ и 10 МПа ($T_0 = 20^\circ\text{C}$)

тур газовой фазы (баллиститные и смесевые пороха при низких давлениях) нарушение монотонности падения скорости тепловыделения при переходе от первого пламени ко второму несущественно, так как скорость тепловыделения во втором пламени всегда много меньше, чем в первом (см. [5, 15]).

Скорости экзотермического разложения и окислительно-восстановительных реакций в реакционном слое к-фазы резко уменьшаются при выходе продуктов разложения (и испарения) в газовую фазу из-за резкого уменьшения плотности. Можно предполагать, что продолжающееся падение скорости тепловыделения — это продолжение реакций, начатых в к-фазе.

В заключение укажем, что сопоставление полученных размеров зон газовой фазы L (строка 13, табл. 2) с кондуктивным размером газовой фазы, равным $\vartheta = \lambda/c_p t$, показывает, что отношение $\Omega = L/\vartheta$ (строка 15, табл. 2) всегда существенно больше единицы. Это означает, что при горении гексогена и октогена зоны реакции в газовой фазе весьма протяженные. В этом отношении данные вещества не отли-

чаются от всех изученных ранее монотоплив (ПХА), баллистических и смесевых порохов.

2.6. Близость механизмов горения гексогена и октогена

Представленные выше данные показывают близость механизмов горения гексогена и октогена. Действительно, зависимости $m(p)$ и $T_s(p)$ близки. Законы газификации обоих нитраминоледины, близки также значения расчетной доли разложения в продуктах газификации ζ , которые одинаково увеличиваются с ростом давления. Термические структуры волн горения у гексогена и октогена похожи, подобны и функции скорости тепловыделения в конденсированной и газовой фазах. Оба нитрамина имеют специальный режим горения при $p \leq 1$ МПа (отрицательный тепловой эффект в к-фазе), который отличает их практически от всех изученных конденсированных веществ, этого режима не имеющих. В работе [22] показано, что дифференциальные коэффициенты гексогена и октогена — чувствительности скорости горения к давлению и температуре ($\nu = \frac{\partial \ln m}{\partial \ln p}$ и $\beta = \frac{\partial \ln m}{\partial T_0}$) и чувствительности температуры поверхности к давлению и температуре ($\mu = (T_s - T_0)^{-1} \frac{\partial T_s}{\partial \ln p}$ и $r = \frac{\partial T_s}{\partial T_0}$) — также слабо различаются и зависимости от давления похожи. Близкие значения и у параметра L_R . Большое различие в температурах плавления к-фазы (у гексогена 204 °С, у октогена 282 °С), как оказалось, не приводит к существенному различию в функциях отклика скорости горения на пульсации давления [22].

3. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЗМА ВОЛН ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА

Сравнение полученных выше данных по термической структуре волн горения рассматриваемых нитраминоледины с данными по химической структуре этих волн, полученных другими методами, представляет большой интерес. Изучение химизма этих волн горения проводилось с использованием масс-спектрометрических (с отбором проб) методик и нескольких современных оптических методик. Полученные распределения концентраций

различных реагентов по зонам горения газовой фазы служат основой проводимого в настоящее время моделирования химического процесса. Профили концентраций веществ в волне связаны с их местоположением в волне горения, поэтому можно сравнить размеры реакционных зон, измеренные микротермопарной и масс-спектрометрическими и оптическими методиками. Это позволяет наполнить химическим содержанием полученные с использованием микротермопар распределения скорости тепловыделения в газовой фазе. Важно при этом рассмотреть обоснования и разрешающие способности всех методик, чтобы судить о справедливости полученных результатов.

3.1. Масс-спектрометрические методики с отбором проб

В работах [23–31] изложены методики и результаты масс-спектрометрических исследований газовой фазы волн горения. Продукты сгорания отбирались из газовой фазы миниатюрными пробоотборниками и анализировались в [23–26] времяпролетным, а в [27–31] — квадрупольным масс-спектрометрами. Отбор проб в первом случае проводился в режиме молекулярного пучка, а во втором — в режиме молекулярного натекания. Профили концентраций реагентов получены в [28–30] при постоянном воздействии потока излучения СО₂-лазера на горящую поверхность. Положение носика пробоотборника в волне в большинстве случаев фиксировалось видеокамерой с пространственным разрешением около 100 мкм.

Методика пробоотбора. Для молекулярно-пучкового зондирования пламен твердых топлив в [23–26] использовался автоматизированный масс-спектрометрический комплекс со сложной системой формирования молекулярного пучка. Система обеспечивала эффективное замораживание проб. Все параметры системы рассчитывались и затем подбирались экспериментально для получения оптимальной интенсивности молекулярного пучка. Использовалась оригинальная автоматизированная система сбора данных и калибровка по основным газам.

Зондирование. Образец топлива располагался в камере сгорания чуть ниже плоской никромовой поджигающей спирали, выше которой была стальная заслонка. Над заслонкой находился зонд. После поджигания образца спираль и заслонку убирала, а шаговый двигатель

осуществлял равномерное перемещение образца вверх по направлению к отверстию зонда со скоростью, превышающей скорость горения топлива. Скорость сближения зонда с горящим топливом составляла обычно около 1 мм/с.

Течение газа перед зондом и пространственное разрешение зондового метода. В работах [23–26, 32] детально рассмотрен вопрос о том, что именно отбирать и из какой части пламени проводить отбор. В [32] теоретически решена задача отбора пробы из изотермического потока смеси, степень превращения которой растет лишь вдоль одной пространственной координаты Z . Зонд аппроксимируется дисковым стоком радиусом R и мощностью q и помещается в поток газа, движущийся со скоростью V_∞ , перпендикулярно вектору скорости. Поток безвихревой, газ несжимаемый. Задача нахождения поля скоростей в окрестности зонда решается в безразмерных цилиндрических координатах z, r, φ с началом в центре диска и осью Oz , направленной противоположно вектору V_∞ . Вводятся обозначения $z = Z/R$, $v = V/V_\infty$, $\alpha = q/V_\infty$. Поскольку принимается, что степень превращения исходной газовой смеси (т. е. ее состав) меняется (растет) лишь вдоль одной пространственной координаты z (модель Фристрона [33]), то поверхности равных степеней превращения в невозмущенном потоке будут плоскостями, перпендикулярными z . При введении зонда плоскости превращаются в искривленные поверхности. Уравнения этих поверхностей получаются, если учесть, что степень превращения каждой частицы исходной смеси определяется лишь временем ее пребывания в потоке. Таким образом, эти поверхности суть геометрические места точек, до которых газ доходит за одинаковое время. Считается, что, достигнув зонда, реакция в газе мгновенно прекращается. Результаты расчета представлены на рис. 3 работы [32]. На этом рисунке показаны зоны отбора при значениях относительной мощности отбора $\alpha = 200$ и 10. Вектор скорости газа V_∞ направлен справа налево. Зона отбора в возмущенном потоке обозначена I. Ей соответствует в невозмущенном потоке зона II. Представлены центральные сечения фигур вращения, поскольку задача решена в цилиндрических координатах и решение не зависит от φ . Целью проведенного анализа, очевидно, была отобранная из зоны II проба II. Видно, что в нее попадает газ с одинаковой степенью превращения, поскольку послед-

няя сильно зависит от координаты r . Кроме того, зона II находится в области, лежащей на некотором расстоянии от зонда вверх по потоку. Чтобы найти эту область, предполагают, что концентрации всех имеющихся в пламени веществ изменяются линейно. Тогда за точку потока, состав газа в которой равен составу пробы, принимается центр тяжести z_0 тела, полученного вращением фигуры II вокруг оси Oz . Расчет показывает, что при $\alpha = 200$ состав пробы соответствует точке невозмущенного потока, лежащей вверх по потоку на расстоянии $z_0 = 9.2$ от плоскости отверстия зонда. При $\alpha = 10$ получено, что $z_0 = 1.69$. Из-за сильной зависимости степени превращения от r пространственная разрешающая способность пробоотбора (Δ) лишь незначительно отличается от размера z_0 . Подробное рассмотрение проблемы показывает [32, 23–26], что имеют место следующие соотношения:

$$z_0 = 0.37d_0\sqrt{\alpha}; \quad \Delta = 0.3d_0\sqrt{\alpha}, \quad (11)$$

где d_0 — диаметр отверстия зонда, $\alpha = 4Q/(\pi d_0^2 V_\infty)$ — степень (относительная мощность) отбора, Q — объемная скорость отсоса газа в зонд, см³/с, $4Q/(\pi d_0^2) = q$. Ниже эти формулы использованы для определения величин z_0 и Δ в реальных экспериментах. Будет показано, что значение степени отбора α в работах [23–26] составляет $\alpha \approx 100$.

Результаты изучения размеров пламен гексогена и октогена. При зондировании пламени гексогена при $p = 0.1$ МПа использовался [26] алюминиевый оксидированный зонд с отверстием диаметром 90 мкм. Поверхность горения связывалась с регистрацией резкого пика $m/e = 75$ (считалось, что это пик паров гексогена и октогена). Для этого зонда были определены объемные скорости отбора пробы при различных температурах и на их основе рассчитана степень отбора α для этого пламени. Получено, что $\alpha = 71 \pm 28$ (плюс — для отбора вблизи поверхности, минус — для отбора в конечных продуктах горения, т. е. при высоких температурах). В соответствии с формулами (11) место отбора пробы смещено относительно кончика зонда вверх по потоку на величину $z_0 = 330$ мкм вблизи поверхности, а разрешающая способность равна $\Delta = 270$ мкм, что примерно соответствует внешнему диаметру кончика зонда (290 мкм).

Размер зоны реакций L , определенный по исчезновению пика I_{27} (HCN), составил около

1 мм. При $p = 0.2$ МПа использовался зонд диаметром 50 мкм. Здесь исчезновение пика I_{27} также наблюдается при $L \approx 1$ мм. При $p = 0.4$ МПа зонд сгорал прежде, чем удавалось получить экспериментальную информацию. Для зондирования пламени октогена при $p = 0.1$ МПа использовался алюминиевый зонд с отверстием диаметром 50 мкм, толщиной стенки при вершине 0.1 мм и глубиной оксидирования 0.1 мм. При аналогичном отсчете концентрации всех идентифицированных молекул падают до нуля при $L \approx 1.2$ мм.

Авторы работ [23–26] определяли сдвиг Δ также с помощью сравнения результатов зондирования метановоздушного пламени оптическим (лазерный спектрометр с внутривибрационным спонтанным комбинационным рассеянием) и масс-спектрометрическим зондовыми методами. Варьировалась степень отбора α . Получено значение сдвига $\Delta = 200 \div 300$ мкм, что находится в хорошем соответствии с расчетами. В более поздних работах (см. [23]) сообщалось, что все измерения проводились зондами с внутренним диаметром отверстия $50 \div 100$ мкм. Итак, можно констатировать, что пространственное разрешение рассматриваемого зондового метода при изучении пламен этих нитраминных составов составляет около 100 мкм и примерно таким же получается размер зоны впереди зонда, из которой ведется отбор пробы.

Ограничения на получение профилей концентраций реагентов пробоотборником в пламени вблизи горячей поверхности. Итак, при подходе к горячей поверхности зонд отбирает газ из впереди лежащей зоны размером около 100 мкм. Важно при этом заранее знать, какая зона управляет процессом горения: если это газовая фаза, то очевидно, что отбор газа из управляющей зоны кардинально разрушает процесс горения, лишая к-фазу источника тепла на площади, более чем на порядок превышающей площадь носика отборного зонда (см. [32] для $\alpha \approx 100$). К сожалению, именно этот случай имеет место при изучении зон горения октогена и гексогена при атмосферном (и субатмосферном) давлении. При этом давлении, как показано в § 2, процесс в к-фазе нуждается в тепле на свой нагрев до температуры T_s . Это тепло поступает из зоны газовой фазы, находящейся на расстоянии $100 \div 200$ мкм от поверхности. Именно в эту зону вторгается носик зонда при подходе к поверхности, разрушая ло-

кальную структуру волны.

Таким образом, измерения зондовым методом могут проводиться вблизи поверхности горения без разрушения волны горения лишь при таких режимах горения, при которых тепловыделение в к-фазе почти полностью обеспечивает нагрев к-фазы до T_s . Очевидно, такой режим горения рассматриваемых нитраминов при атмосферном давлении не реализуется. Поэтому полученные в [23–26] профили концентраций реагентов нитраминов при атмосферном давлении вблизи поверхности не могут считаться представительными. Лучшее, на что они могут претендовать в данном случае, это указание на отсутствие зафиксированных веществ при отборе газовой фазы из приповерхностной зоны. Конечно, при большом тепловыделении в к-фазе отбор вблизи поверхности становится более представительным, поскольку разрушение местной структуры волны в этом случае не столь фатально для процессов в к-фазе. Хотя вопрос о том, что именно засасывает зонд из области на расстоянии менее 100 мкм до поверхности, остается нерешенным, так как рассмотренная в [32] задача неприменима к случаю с газифицирующейся поверхностью внутри области Δ .

Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые ограничения относятся к узкой приповерхностной зоне горящих конденсированных веществ. В целом измерения распределений концентраций реагентов этим методом в работах [23–26] в зонах размерами $1 \div 2$ мм вполне корректны, поскольку область Δ на порядок меньше. Ниже мы будем пользоваться этими распределениями как вполне надежными.

Сравнение размеров зон, полученных микротермопарной и пробоотборной методиками. Приведенные в [23–26] профили распределения концентраций реагентов газовой фазы при горении октогена и гексогена можно разбить на два типа — убывающие с ростом расстояния x от поверхности и растущие с увеличением x . Первые удобно назвать первичными, вторые — вторичными. При горении гексогена первичные — это убывание с ростом x концентраций HCN, NO и особенно HNCО, N₂O, NO₂. Вторичные — рост концентраций N₂, CO, H₂, концентрации же H₂O и CO₂ сначала растут, а затем незначительно уменьшаются. При горении октогена первичные профили — это убывание также концентраций NO, N₂O, NO₂ и CH₂O. Концентрация синильной кисло-

Таблица 3

Размеры зон реакций L_R и L , полученные разными методиками при $p = 0.1$ МПа

ВВ	Размер, мм	Микротермопарная	Пробоотборная		Оптическая	
		[7–9]	[23–26]	[31]	[44]	
		(–)	(–)	(+)	(+)	(–)
Гексоген	L_R	0.45	$(0.5 \div 1.0)^*$	—	$1.5 \div 2.0$	0.5
	L	1.2	1.8*	0.5	$3.5 \div 4.0$	$1.5 \div 2.0$
Октоген	L_R	0.65	$0.5 \div 1.0$	—	≈ 1.0	>0.5
	L	1.0	1.6	2.5	4.2	>2.0

Примечания. (–) — без лазерного облучения, (+) — с лазерным облучением. *Получено при $p = 0.05$ МПа.

ты HCN сначала слегка повышается, но затем также резко уменьшается. Вторичные профили — это рост концентраций N_2 , H_2O , CO_2 . Видна связь размеров зоны реакций, дающих первичные профили, с величиной L_R , а первичных плюс вторичных — с величиной L . Характерные размеры зон первичных и вторичных реакций по профилям концентраций из работ [23–26] приведены в табл. 3 вместе с размерами L_R и L , определенными микротермопарными измерениями. В целом наблюдается неплохое соответствие размеров зон гексогена и октогена, полученных разными методиками. Действительно, значения L_R по термопарным измерениям находятся в диапазоне, указанном в [23–26], а некоторое превышение значений L из этих работ связано, скорее всего, с неточностью определения окончания реакционной зоны (см. ниже). Подчеркнем, что обнаружение паров октогена и гексогена над горячей поверхностью при масс-спектрометрических измерениях совпадает с установленными термопарной методикой выводами о частичном испарении этих циклических нитраминах в волне горения. Микротермопарная методика позволяет еще и указать, как меняется доля испаренного нитрамина с ростом давления.

Результаты исследований в режиме молекулярного натекания и анализ реакционных продуктов квадрупольным масс-спектрометром, представленные в работах [27–30], обобщены в [31]. Отметим, что исследование горения проводилось при лазерном облучении, особенно интенсивном для гексогена и октогена (400 Вт/см^2). Профили концентраций реагентов для гексогена и октогена не приведены; даны молярные доли

реагентов и размеры реакционной зоны L (эти размеры см. в табл. 3). Известно, что подогрев к-фазы увеличивает размеры реакционной зоны в газовой фазе, и этот эффект проявляется в полученном размере L для октогена (2.5 мм вместо $1 \div 1.6 \text{ мм}$ без облучения). Однако значение $L = 0.5 \text{ мм}$ для гексогена, несомненно, сильно занижено. Возможно, причина этого в несовершенстве метода привязки положения носика пробоотборника к горячей поверхности. В указанных работах локализация носика зонда осуществлялась по видеозаписи низкого качества. Следует также указать, что в этих работах отсутствует какое-либо методическое обоснование представительности отбора проб, как это было сделано в работах по молекулярно-пучковому зондированию.

3.2. Оптические (спектроскопические) методики

Развитие оптических методик для изучения процессов в газовых средах в последние десятилетия стимулировало изучение химизма горящих порохов оптическими методиками. В [34] дан обзор и анализ этих работ. При изучении горения порохов использовались абсорбционная и эмиссионная спектроскопия [34–36], лазерно-индуцированная флюоресценция [37], когерентная антистоксовская рамановская-спектроскопия (CARS) [38] и различные модификации этих методик [39–44]. Горение гексогена и октогена изучалось в [34, 37, 40–44].

В современной методике планарной лазерно-индуцированной флюоресценции (planar laser-induced fluorescence — PLIF) создавался диагностирующий пульсирующий (с

интервалом 80 нс) лазерный плоский ультрафиолетовый пучок (толщиной ≈ 150 мкм), проходящий вдоль оси пашки через центр факела. Небольшой объем пучка с индуцированной флюоресценцией фокусировался через интерференционный фильтр Фабри — Перро на матрице специальной камеры высокого разрешения (752×480 пикселей, $4 \div 9$ мкм/пиксель), дающей двумерную картину спектров реагентов в этом объеме. По спектрам идентифицировались реагенты. Быстрое гашение флюоресценции не позволяло получать количественные результаты методикой PLIF. Для этого проводилась калибровка с помощью абсорбционной спектроскопии (см. ниже). Методика PLIF позволяла также оценивать вращательные и колебательные температуры. Работы выполнялись в основном при давлении 0.1 МПа, при котором для привязки получаемых профилей концентраций к горячей поверхности использовались также профили температуры, измеренные тонкими термодарами. Впрочем, детали привязки отсутствуют.

Методика абсорбционной спектроскопии использует два пучка ксеноновой лампы, из которых один проходит через пламя. Спектр абсорбции получают вычитанием спектра исходного пучка из спектра пучка, несущего информацию о составе реагентов пламени. Количественные значения концентраций реагентов и температуры находят из сравнения с калибровочными спектрами. Пространственное разрешение методики около 100 мкм.

В методике спонтанной рамановской спектроскопии при прохождении пучка Nd-лазера происходит неупругое рассеяние фотонов на молекулах пламени, что дает стоксовское (красный) и антистоксовское (синий) смещения спектров реагентов. Сигнал этого рассеяния под углом 90° к направлению пучка фиксируется через голографический рамановский фильтр спектрографом. Методика позволяет получать количественные значения концентраций реагентов. Локализация поверхности и высоты пламени проводилась по результатам видеосъемки. Пространственное разрешение методики также около 100 мкм.

Оптические методики позволяют идентифицировать около десяти различных компонентов. В [44] приведены профили концентраций пяти реагентов при горении гексогена — NO, NO₂, NH, CN и OH. Для остальных удалось

сделать лишь единичные измерения. В волне горения гексогена при $p = 0.1$ МПа оптические методы позволяют условно выделить профили концентраций реагентов трех типов: первичные, промежуточные и вторичные. Первичные и вторичные, как и в методике с пробоотборником, это падающие и растущие с ростом расстояния x концентрации. Первичные — профили NO и NO₂, из вторичных регистрируется профиль OH. Промежуточный тип — это профили с резко выраженным максимумом. Здесь концентрации начинаются с нуля при $x \neq 0$, достигают максимума в средней части зоны и затем уменьшаются до нуля, не доходя до конца зоны химических реакций. Особенно четко удастся увидеть этот тип при горении гексогена с лазерным подогревом, при котором зона газозависимых реакций примерно удваивает свои размеры. Профили концентраций промежуточного типа, NH и CN, начинаются в 2 мм от поверхности, достигают максимума на расстоянии 2.3 и 2.6 мм и обращаются в нуль при $x = 2.7$ и 3.2 мм соответственно (размер зоны здесь превышает 4 мм). Растет при лазерном подогреве и ширина первичных и вторичных профилей. Концентрация NO₂ падает до нуля на расстоянии 1 мм от поверхности, а NO — 2 \div 2.5 мм. Профиль OH достигает конечного значения при $x = 3.5 \div 4$ мм.

При самостоятельном горении гексогена при $p = 0.1$ МПа из первичных реагентов получен только профиль NO. Его концентрация падает на порядок при $x = 0.5$ мм, что находится в хорошем соответствии с результатами измерения L_R микротермопарной методикой (см. табл. 3). Профили промежуточных реагентов NH и CN начинаются на небольших расстояниях от поверхности ($x \approx 0.1$ мм), достигают максимумов при $x = 0.7$ и 0.5 мм и на порядок уменьшаются при $x = 1.3$ и 1.2 мм соответственно. Показатель вторичных реакций — профиль OH достигает максимума при $x = 3.5$ мм.

Здесь, однако, следует отметить различие в определении максимальной температуры газовой фазы, принятой в термопарной и оптических методиках. В термопарной просто получается максимальное значение температуры T_f , «как есть», т. е. при наличии теплопотерь пламени в боковую поверхность пашек, всегда имеющих место в бомбах постоянного давления (см. п. 1.5 и табл. 2). В оптической же методике в рассматриваемом случае использовалось рас-

четное значение адиабатической температуры, которое на несколько сотен градусов выше измеренной термодарами при $p = 0.1$ МПа (подробнее см. п. 3.3). Если брать реальные температуры $T_f = 2\,100$ °С, то значения L , определенные оптической и микротермодарной методиками, не сильно различаются. Близки к ним и значения L , полученные методикой с пробоотборником [23], как уже указывалось выше. К сожалению, в [44] не получены профили концентраций реагентов при самостоятельном горении октогена при $p = 0.1$ МПа — авторам не удалось реализовать стабильное горение октогена при атмосферном давлении без лазерной поддержки. Впрочем, указано, что размеры зон здесь больше, чем у гексогена, что позволяет говорить о разумном соответствии размеров зон, измеренных термодарной, пробоотборной [23] и оптическими методиками при самостоятельном горении октогена при $p = 0.1$ МПа. Таким образом, представленные в табл. 3 данные показывают, что результаты измерений разными методиками размеров реакционных зон в газовой фазе горящих гексогена и октогена неплохо соответствуют друг другу. Эти данные могут служить базой для моделирования процессов горения этих веществ.

3.3. Нерешенные проблемы масс-спектрометрических и оптических методик

Одной из проблем этих методик является низкая разрешающая способность и недостаточная точность локализации. Визуализация с помощью кино- или видеосъемки носика пробоотборника (не точнее 100 мкм) недостаточно точна, так как важная зона первичных полупродуктов газовой фазы рассматриваемых нитраминов даже при $p = 0.1$ МПа нуждается в более детальной регистрации. Точность локализации оптических методик примерно такая же. Именно поэтому затруднено применение этих методик при повышенных давлениях, поскольку размеры зон уменьшаются с ростом давления. Одновременное с указанными методиками применение тонких термодар в принципе позволяет улучшить привязку к горячей поверхности, но проблема пространственной разрешающей способности остается.

Данные методик с пробоотборниками при $p = 0.1$ МПа свидетельствуют, по-видимому, о некоторой инерционности систем регистрации. Действительно, профиль температуры и все характеристики волн горения октогена и

гексогена (см. [7–9]) при этом давлении заметно варьируют во времени (скорее всего, из-за наличия крупномасштабных газовых пузырей на горячей поверхности — см. [45]). Однако профили концентраций всегда получаются гладкими. По-видимому, здесь имеет место некоторое приборное осреднение пульсирующих концентраций реагентов. Возможно, осреднение вызвано высокой степенью отбора ($\alpha \approx 100$). Заметным преимуществом обладают оптические методы. Действительно, рис. 6 из работы [34, с. 281], полученный методом PLIF, наглядно показывает пульсации температуры и концентрации реагентов в пламени октогена при $p = 0.1$ МПа. Кстати, приведенные здесь максимальные температуры T_f ($\approx 2\,300$ К) хорошо соответствуют термодарным данным табл. 2. Пульсации температуры и концентрации реагентов в пламени гексогена при $p = 0.1$ МПа демонстрирует также рис. 3 из работы [44, с. 385]. Авторы представили здесь также и осредненные профили температур и концентраций, которые и дают основной объем информации.

Возникают серьезные сомнения в правильности оценки температур T_f (3 000 К) в работе [44] при горении гексогена при $p = 0.1$ МПа. На рис. 3 работы [44] отсутствует снижение температуры пламени вплоть до расстояния 5 мм от поверхности при диаметре образцов $d = 6.5$ мм. Однако опыт работы показывает, что максимальные температуры в высокотемпературном пламени не могут держаться долго при таком диаметре шашек. Быстрое снижение максимальной температуры пламени, даже в центре шашки, всегда начинается на расстоянии $\approx d/2$. Другими словами, уже на расстоянии 3 мм от поверхности должно наблюдаться уменьшение температуры пламени. Однако снижение температуры не зарегистрировано в [44] даже на расстоянии 5 мм. И, как следствие, завышенные значения температур дают здесь завышенные размеры пламени. Можно дать следующее объяснение феномену сильного завышения T_f в пламени гексогена при $p = 0.1$ МПа в работе [44]. В ней указано, что авторы корректировали результаты измерений, создав трехмерную модель для реагирующих газов, оттекающих от горячей поверхности. Это делалось для того, чтобы компенсировать теплопотери с боковой поверхности факела пламени. Детали корректировки не указаны, однако завышение температуры является несомненным следствием этой корректировки. Можно предпола-

гать, что авторы [44] при корректировке стремились приблизить температуру пламени к результатам термодинамического расчета. При этом они неправильно оценили размеры зоны догорания, которые должны быть при отсутствии теплотеря при этом давлении.

Таким образом, рис. 3 работы [44] можно считать соответствующим реальной структуре волн горения октогена при $p = 0.1$ МПа лишь в своей первой части, до $x = 1.5 \div 2$ мм. При больших значениях x данные ошибочны.

В работе [44] приведены результаты измерений методикой PLIF при повышенных давлениях. Для расширения реакционных зон использовалась лазерная поддержка горения. Определялись ширина профиля концентрации радикала CN (ширина профиля H_1) и расстояние до его максимума от горячей поверхности (расстояние L_{H_1}). При $p = 0.1$ МПа получено $H_1 = 0.45$ мм, $L_{H_1} = 4.2$ мм (эти данные приведены в табл. 3, принято, что $L = L_{H_1}$). Установлено, что с ростом давления величины H_1 и L_{H_1} быстро уменьшаются: при $p = 0.5$ МПа — $H_1 = 0.095$ мм, $L_{H_1} = 1.3$ мм, а при $p = 0.1$ МПа — $H_1 = 0.05$ мм, $L_{H_1} = 0.3$ мм. Авторы [44] экстраполировали эти значения до $p = 5$ МПа, причем получено $L_{H_1} = 0.024$ мм. Эти расстояния представляются заниженными даже с учетом того, что расстояние до максимума концентрации CN составляет лишь часть высоты пламени. Так, при $p = 0.5$ МПа получены еще разумные значения расстояний от пламени до поверхности: значение $L = 0.8$ мм из табл. 2 для самостоятельно горящего октогена неплохо согласуется со значением $L_{H_1} = 1.3$ мм, с учетом примерного удвоения размеров зон при лазерном облучении. Однако значения L_{H_1} и H_1 при $p > 0.5$ МПа уже сильно занижены. Можно предполагать, что одной из причин является отсутствие точной привязки профилей концентраций реагентов к горячей поверхности.

Итак, нельзя доверять приведенным в [44] размерам $H_1 = 50$ мкм при $p = 1$ МПа, поскольку разрешающая способность метода составляет 100 мкм. Нельзя также доверять результатам экстраполяции до $p = 5$ МПа по результатам недостоверных данных, которая дала сильно заниженное значение размера L_{H_1} (24 мкм).

В заключение можно констатировать, что рассмотренные выше оптические методы нуждаются в увеличении пространственной раз-

решающей способности, особенно для проведения измерений в приповерхностной части зон горения гексогена и октогена. Улучшение пространственной разрешающей способности необходимо для измерений при повышенных давлениях. Нужно также найти методы более точной привязки измерений к горячей поверхности.

4. О ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА

Моделирование химических процессов при горении конденсированных веществ, в частности гексогена и октогена, проведено в работах [46–49] и др. Основой моделирования являются данные о присутствии тех или иных реагентов в зонах горения. Эти работы предсказывают набор химических реакций, учитывающих полученные профили концентраций реагентов. Необходимо отметить, что при современном моделировании химических процессов в зонах горения практически не используются профили концентраций. Используется лишь информация о наличии веществ, зафиксированных при отборе проб.

Представляется, что следующим шагом в изучении химизма процесса в волнах горения могло бы быть использование связи химических процессов с тепловыми. Набор реакций в моделях может быть сопоставлен с тепловыделением в каждой из реакций и с его суммарным результатом. Решающую роль в таком химико-физическом моделировании могли бы сыграть измеренные профили температуры в волне горения и профили скорости тепловыделения, представленные, в частности, для октогена и гексогена на рис. 3–6. Уникальная разрешающая способность микротермопарной методики при измерениях в непосредственной близости к горячей поверхности предоставляет для этого особо ценную возможность, поскольку другие методики вблизи поверхности не работают из-за низкой разрешающей способности, как это было показано выше. А процессы вблизи поверхности необходимо знать более детально, поскольку практически все конденсированные вещества горят по каскадному механизму.

Нужно отметить, что в настоящее время активно моделируется лишь газофазная часть процессов, протекающих в волне. Однако более важны для расчета скорости горения процессы

в реакционном слое к-фазы, так как скорость тепловыделения здесь максимальна (для гексогена и октогена — при $p > 0.1$ МПа). Соответственно, большое значение имеет изучение к-фазных процессов. В связи с этим отметим работу [49] по моделированию процесса образования тонкой пенной зоны на границе к-фазы и газа при горении гексогена. Представляется, что было бы продуктивно учесть законы газификации и значения средней скорости тепловыделения F_k в реакционном слое к-фазы при моделировании таких процессов для конденсированных веществ в целом и гексогена и октогена в частности.

ВЫВОДЫ

Обосновано применение микротермопарной методики измерения профилей температуры в конденсированной и газовой фазах волн горения конденсированных веществ. Предложен метод учета тепловой инерционности термопар в газовой фазе и показан алгоритм выбора параметров термопар для измерений с минимальными ошибками как в газовой, так и в конденсированной фазе. Учет ошибок измерений продемонстрирован на примере гексогена и октогена. Кратко обсуждаются методы измерения температур поверхности, доказательство одномерности горения, точность привязки профиля температуры к поверхности горения и др. Перечислены основные результаты исследований микротермопарной методикой структуры волн горения конденсированных веществ. Для гексогена и октогена представлены профили температуры и скорости тепловыделения, таблица параметров волн горения в интервале давлений $0.1 \div 10$ МПа. Указаны возможности и приведены результаты масс-спектрометрических (с пробоотборником) и временных оптических методик (PLIF, CARS и др.) изучения химизма процессов в газовой фазе волн горения гексогена и октогена. Разумное совпадение размеров зон реакций, полученных разными методиками при атмосферном давлении, позволяет соотнести разные части зоны тепловыделения в газовой фазе с определенной группой газофазных реакций. Отмечено, что при повышенных давлениях требуются более точные методики получения профилей концентраций. Высказаны соображения по совершенствованию подходов к моделированию химического процесса при горении конденсированных веществ. Было бы продуктивно рассмотреть

химические процессы совместно с физическими характеристиками волн горения — профилями температуры и скоростей тепловыделения — как в газовой фазе, так и в реакционном слое к-фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klein R. et al. Determination of the thermal structures of a combustion wave by fine thermocouples // *J. Phys. and Colloid Chem.* — 1950. — V. 54, N 6. — P. 877–884.
2. Heller C. A., Gordon A. S. Structure of the gas phase region of a solid double base propellant // *J. Phys. Chem.* — 1955. — V. 59, N 8. — P. 773–777.
3. Suh N. P., Tsai C. L., Thompson, Jr., C. L., Moore J. S. Ignition and surface temperatures of double base propellants at low pressure: thermocouple measurements // *AIAA Journal.* — 1970. — N 7. — P. 1314–1321.
4. Thompson, Jr., C. L., Suh N. P. Gas phase reactions near the solid-gas interface of a deflagrating double-base propellant strand // *AIAA Journal.* — 1971. — N 1. — P. 154–159.
5. Зенин А. А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т химической физики РАН. — М., 1976.
6. Финяков С. В. Исследование механизма горения порохов при обдуве горячей поверхности: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ин-т химической физики РАН. — М., 1992.
7. Зенин А. А., Пучков В. М., Финяков С. В. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // *Физика горения и взрыва.* — 1998. — Т. 34, № 2. — С. 59–66.
8. Zenin A. A., Finjakov S. V. Characteristics of octogen and hexogen combustion: A comparison // *37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Energetic Materials, Karlsruhe, FRG, 2006.* — P. 118,1–118,18.
9. Зенин А. А., Финяков С. В. Характеристики волн горения гексогена при разных давлениях и начальных температурах // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 32–45.
10. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М.: Высш. шк., 1967.
11. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. — М.: Энергия, 1973.
12. Цедерберг Н. В. Теплопроводности газов и жидкостей. — М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963.
13. Бекстед М. В. Ведущие реакции: в конденсированной или газовой фазе? // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 134–136.
14. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллистических порохов // *Физические процессы при горении и взрыве.* — М.: Атомиздат, 1980. — С. 68–104.

15. **Zenin A. A.** Thermophysics of stable combustion waves of solid propellants // *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants* / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). — Washington, D. C.: AIAA, 1992. — Ch. 6. — P. 197–231. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143).
16. **Зенин А. А., Глазкова А. П., Лейпунский О. И., Боболев В. К.** Измерение излучения пламен микрокалориметрами // *Физика горения и взрыва*. — 1968. — Т. 4, № 2. — С. 196–202.
17. **Зенин А. А. и др.** О роли излучения при горении металлизированных смесей // *Докл. АН СССР*. — 1968. — Т. 181, № 3. — С. 637–639.
18. **Карасев Н. Е.** Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Статистика, 1979. — С. 226–246.
19. **Гмурман В. Е.** Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Высш. шк., 1999. — С. 267–278.
20. **Зенин А. А.** Замечание к статье М. В. Бекстеда «Современный прогресс в моделировании горения твердого топлива» // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 132–133.
21. **Зенин А. А., Финяков С. В.** Физика горения баллистических порохов в потоке продуктов сгорания: Отчет Ин-та химической физики АН СССР. — М., 1988.
22. **Зенин А. А., Финяков С. В.** Функции отклика скорости горения октогена и гексогена с учетом плавления // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 72–82.
23. **Коробейничев О. П., Палецкий А. А., Волков Е. Н.** Структура пламени и химия горения энергетических материалов // *Хим. физика*. — 2008. — Т. 27, № 4. — С. 34–59.
24. **Волков Е. Н., Палецкий А. А., Коробейничев О. П.** Структура пламени гексогена при атмосферном давлении // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 49–62.
25. **Палецкий А. А., Волков Е. Н., Коробейничев О. П.** Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 26–43.
26. **Куйбида Л. В.** Исследование структуры пламени нитраминол методом зондовой масс-спектрометрии с молекулярным пучком: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ин-т химической кинетики и горения СО АН СССР. — Новосибирск, 1988.
27. **Litzinger T. A., Lee Y. J., Tang C.-J.** A study of solid propellant combustion using a triple quadrupole mass spectrometer with microprobe sampling // *Proc. of the Workshop on the Application of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling* / National Technical Information Service, U. S. Dept. of Commerce. — Springfield, VA, 1994. — P. 128–135.
28. **Lee Y. J., Tang C.-J., Kudva G. K., Litzinger T. A.** Triple quadrupole mass spectrometer system for studies of gas-phase combustion chemistry of energetic materials // *Measurement Science and Technology*. — 1998. — V. 9, N 9. — P. 1576–1586.
29. **Lee Y. J., Tang C.-J., Litzinger T. A.** A study of the chemical and physical processes governing the during CO₂ laser-assisted pyrolysis and combustion of RDX // *Combust. Flame*. — 1999. — V. 117, N 3. — P. 600–628.
30. **Tang C.-J., Lee Y. J., Kudva G. K., Litzinger T. A.** A study of the gas-phase chemical structure of HMX During CO₂ laser-assisted combustion // *Combust. Flame*. — 1999. — V. 117, N 1. — P. 170–188.
31. **Litzinger T. A., Lee Y. J., Tang C.-J.** Experimental studies of nitramine/azide propellant combustion // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — Reston, Virginia, 2000. — Ch. 2.4. — P. 355–379. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185).
32. **Дубинин В. В., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И.** О корректности зондового отбора проб в пламенах // *Физика горения и взрыва*. — 1977. — Т. 13, № 6. — С. 920–924.
33. **Фристром Р. М., Вестенберг А. А.** Структура пламени. — М.: Металлургия, 1969. — С. 175–177.
34. **Parr T., Hanson-Parr D. M.** Nonintrusive diagnostic techniques for research on nonsteady burning of solid propellants // *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants* / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). — Washington, D. C.: AIAA, 1992. — Ch. 8. — P. 261–324. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 143).
35. **Vanderhoff J. A., Teague M. W., Kotlar A. J.** Absorption spectroscopy through the dark zone of solid propellant flame // U. S. Army Ballistic Research Lab., Rept. BRL-TR-3334. — Aberdeen Proving Ground, MD, 1992.
36. **Edwards et al.** Investigation of high pressure solid propellant combustion chemistry using emission spectroscopy // *J. Propulsion*. — 1986. — V. 2. — P. 228–262.
37. **Edwards et al.** Laser-induced fluorescence of cn in solid propellant flames // *The Combustion Inst.* — Paper 86-18. — Pittsburgh, PA, 1986.
38. **Hall R. J., Eckbreth A. C.** Combustion diagnostic by coherent anti-stokes raman spectroscopy (CARS) // *Opt. Engineering*. — 1981. — V. 20. — P. 294–535.
39. **Parr T., Hanson-Parr D. M.** Solid propellant flame structure // *Non-Intrusive Combustion Diagnostics* / K. K. Kuo, T. Parr (Eds). — New York: Beggel House, 1994. — P. 571–599.
40. **Parr T., Hanson-Parr D. M.** RDX laser assisted flame structure // *Proc. of the 31st JANNAF*

- Combustion Subcommittee Meeting / Chemical Propulsion Information Agency. — Laurel, MD, 1994. — CPIA 620, V. 2. — P. 407–423.
41. **Parr T., Hanson-Parr D. M.** RDX, HMX, and XM39 self-deflagration flame structure // Proc. of the 32nd JANNAF Combustion Subcommittee Meeting / Chemical Propulsion Information Agency. — Laurel, MD, 1994. — CPIA 631, V. 1. — P. 429–437.
 42. **Modiano S. H., Vanderhoff J. A.** Propellant dark zone concentration via multichannel IR absorption // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh, PA: Combustion Inst., 1996. — P. 2017–2023.
 43. **Parr T., Hanson-Parr D. M.** Solid propellant diffusion flame structure // Ibid. — P. 1981–1987.
 44. **Parr T., Hanson-Parr D.** Optical diagnostics of solid-propellant flame structures // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — Reston, Virginia, 2000. — Ch. 2.5. — P. 381–411. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185).
 45. **Boggs T. L.** The thermal behavior of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) // Fundamentals of Solid-Propellant Combustion / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). — New York: Acad. Press, 1984. — P. 121–175. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90).
 46. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Исследование свойств кинетического механизма для описания химической структуры пламени гексогена. I. Роль отдельных стадий и индивидуальных компонентов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 3–28.
 47. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Исследование свойств кинетического механизма для описания химической структуры пламени гексогена. II. Построение укороченной кинетической схемы // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 3. — С. 3–11.
 48. **Miller M. S., Andersen W. R.** Energetic-material combustion modeling with elementary gas-phase reactions: a practical approach // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — Reston, Virginia, 2000. — Ch. 2.12. — P. 501–531. — (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185).
 49. **Liau Y.-C., Yang V.** Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions // J. Propulsion and Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 729–739.
- Поступила в редакцию 14/IX 2007 г.,
в окончательном варианте — 27/III 2009 г.*
-