

СОВРЕМЕННЫЙ ПРОГРЕСС В МОДЕЛИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

М. В. Бекстед

Университет им. Бригама Янга, 84602 Прово, Юта, США, mwb@caedm.byu.edu

В последнее десятилетие в моделировании горения твердых топлив достигнут колоссальный прогресс. Значительное увеличение производительности компьютеров позволило использовать вычислительные подходы, которые прежде рассматривались лишь как концептуальные. В работе обсуждаются следующие три направления: численное моделирование пламен предварительно перемешанных газов с привлечением детальных кинетических механизмов; разработка моделей для расчетов геометрических распределений частиц, моделирующих структуру гетерогенного твердого топлива; расчеты эффектов диффузионных пламен, которые играют решающую роль при горении AP/углеводородных твердых топлив.

Накопленный опыт моделирования пламен предварительно перемешанных газов с привлечением детальных кинетических механизмов был успешно применен для исследования горения компонентов твердого топлива в одномерном подходе. Множество ранних работ было выполнено в Новосибирске. Названный подход позволяет рассчитывать скорость горения в зависимости от давления, а также температурную чувствительность скорости горения и пространственные распределения температуры и концентраций реагентов. Разработаны обобщенные механизмы, которые были применены ко многим компонентам твердых топлив, таким как HMX, GAP, RDX, NG, AP и др. Газофазные кинетические механизмы, по-видимому, хорошо моделируют химию горения таких монотоплив и псевдо топлив. Значения скоростей горения этих монотоплив различаются почти на порядок, но практически не зависят от температуры пламени. Различные модельные расчеты находятся в разумном согласии между собой и с имеющимися экспериментальными данными.

Последние работы, выполненные в США, представляют существенное продвижение по пути описания геометрической упаковки твердого топлива. Однако объединение моделей упаковки с реалистическими моделями пламен по-прежнему остается сложной задачей, хотя предварительные результаты обнадеживают. Также достигнут значительный прогресс в двумерных расчетах диффузионных пламен, включающих реальную кинетику химических реакций. Последние опубликованные результаты вселяют надежду на успех в детальном моделировании скорости горения топлив, содержащих перхлорат аммония.

Ключевые слова: моделирование, горение, твердое топливо, химическая кинетика.

Список сокращений

ADN — ammonium dinitramide = динитрамид аммония

АММО — 3-azidomethyl-3-methyl oxetane = 3-азидометил-3-метилоксетан

AP — ammonium perchlorate = перхлорат аммония

ВАМО — 3,3'-bis(azidomethyl)oxetane = поли-3,3'-бис(диазидометилоксетан)

БДП — Beckstead, Derr, and Price combustion model = модель горения Бекстеда, Дерра, Прайса

ВТТН — 1,2,4-butanetriol trinitrate = 1,2,4-бутантриолтринитрат

СТРВ — carboxyl-terminated polybutadiene = полибутадиен с концевыми карбоксильными группами

GAP — glycidyl azide polymer = глицидилазидный полимер

GRI — Gas Research Institute = Институт исследования газа

НТРВ — hydroxyl-terminated polybutadiene = полибутадиен с концевыми гидроксильными группами

HMX — cyclotetramethylene tetranitramine = циклотетраметилентетранитрамин (октоген)

NC — nitrocellulose = нитроцеллюлоза

NG — nitroglycerine = нитроглицерин

NMMO — 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane = 3-нитратометил-3-метилоксетан

M. W. Beckstead.

Brigham Young University, 84602 Provo, Utah, USA.

PETN — pentaerythritol tetranitrate = пентаэритритолтетранитрат

PGN — polyglycidyl nitrate = полиглицидилнитрат

PVN — polyvinyl nitrate = поливинилнитрат

RDX — cyclotrimethylene trinitramine = циклотриметилентринитрамин (гексоген)

TEGDN — triethylene glycol dinitrate = триэтиленгликольдинитрат

TMETN — trimethylolethane trinitrate = триметилолэтантринитрат

ВВЕДЕНИЕ

Горение твердого топлива характеризуется протеканием множества процессов, обусловленных спецификой различных компонентов, из которых состоит топливо. Эти компоненты разлагаются, испаряются и/или пиролизуются, выделяют газы, которые затем реагируют, что приводит к образованию богатых энергией пламен, ведущих процесс горения топлива. В последние два десятилетия достигнут огромный прогресс в разработке механизмов реакций, в методологии получения соответствующих кинетических данных и в создании моделей, описывающих различные аспекты процесса горения. Наибольший успех достигнут в развитии полного описания пламен предварительно перемешанных газов, учитывающего совместное действие всех компонентов, составляющих типичное твердое топливо. Большинство индивидуальных компонентов, которые используются в твердых топливах, горят как монотоплива [1]. В данной работе обобщены современные исследования, направленные на разработку кинетических моделей, описывающих горение ряда таких компонентов.

При горении монотоплива можно выделить три пространственные области — конденсированную, двухфазную (газ/жидкость) и газовую [2, 3]. Монотоплива могут сублимировать и/или разлагаться, находясь в твердом состоянии, но скорости этих процессов обычно малы по сравнению со скоростями разложения и испарения после того, как топливо расплавится. Двухфазная область (расплав) состоит из жидких и газофазных компонентов, образовавшихся в результате плавления и/или разложения твердой фазы. Например, у HMX и RDX эта область имеет вид четко различимого жидкого слоя [4], и, вероятно, вряд ли существуют эффективные реакции, которые могут

протекать при температуре ниже температуры плавления и влиять на процесс горения. В случае AP такой определенности нет. Расплавленный слой непосредственно не наблюдается, температура плавления определена лишь гипотетически.

Точную границу между двухфазной и газофазной областями (т. е. «поверхность горения») также трудно установить из-за наличия химических реакций, пузырей и конвективного движения конденсированного вещества от поверхности. В газофазной области пламя монотоплива является предварительно перемешанным. Вещества, исходящие с поверхности, реагируют друг с другом и/или разлагаются, образуя другие вещества. Различные реакции, включающие множество индивидуальных веществ, проходят в газовом пламени [5] до тех пор, пока в конечной зоне пламени не достигается термодинамическое равновесие.

В случае многокомпонентных гетерогенных топлив все происходит еще сложнее. В некоторых случаях возможно потребуются сформулировать заново полный набор протекающих реакций. В других случаях реакции, по существу, будут теми же, как если бы монотоплива горели по отдельности. Некоторые компоненты, например, RDX, горят с образованием толстого жидкого слоя на поверхности, тогда как при горении других, например, GAP, расплавленный слой очень тонкий или вообще отсутствует. Таким образом, характеристики горящей поверхности и теплопередачи от пламени к поверхности смесового топлива могут существенно отличаться от таковых в случае монотоплива. Поэтому важно знать геометрическую структуру топлива и ее влияние на горение. Для предсказания геометрических эффектов в случае смесовых топлив были разработаны различные численные модели (см. следующий параграф). Эти модели постепенно развивались: уровень сложности возрастал от одномерных до многомерных; описание химических реакций прогрессировало от глобальной кинетики до детальных кинетических механизмов.

Одна из требуемых характеристик смесовых топлив на основе AP — зависимость скорости горения от гранулометрического состава AP. В модели БДП [6] предполагается наличие пламен трех типов: первичное диффузионное пламя взаимодействия продуктов разложения AP с продуктами разложения связующего; монотопливное пламя AP; финальное диффузион-

ное пламя взаимодействия продуктов горения АР как монотоплива и продуктов разложения связующего (смешанных с продуктами горения первичного диффузионного пламени). Предполагается, что первичное диффузионное пламя играет ведущую роль при горении смесового топлива на основе АР.

Для детального исследования взаимодействия монотопливных и диффузионных пламен в последнее время создана неоднородная модель с детальной химической кинетикой. Эта двумерная модель служит основой для разработки детального кинетического механизма, который может быть применен для описания предварительно перемешанных и диффузионных пламен над поверхностью идеализированного топлива.

ИТОГИ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ РАБОТ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ

Модели стационарного горения топлив можно разделить на три категории: (1) модели, основанные на глобальной кинетике; (2) модели, основанные на расширенной глобальной кинетике, рассматривающие механизм с конечными скоростями реакций в газовой или конденсированной фазе либо в обеих фазах; (3) многофазные модели с детальными кинетическими механизмами.

В действительности, некоторые модели могут выходить за рамки этих категорий. В моделях с глобальной кинетикой обычно решается только уравнение сохранения энергии с использованием понятий тонкой зоны пламени или конечной высоты пламени. Большинство подобных моделей было разработано в 1960–1970-е годы. В моделях с расширенной глобальной кинетикой, использующих те или иные механизмы с конечной скоростью реакций, обычно (но не всегда) отказываются от допущения тонкой зоны пламени, вводя предположение о распределенном выделении энергии. Выделение энергии описывается на основе совместного решения уравнений энергии и концентраций реагентов. Модели этой категории развивались в 1970–1980-е годы. В действительности практически все модели позволяли с разумной точностью описывать экспериментальные данные по скорости горения, несмотря на разнообразие допущений относительно моделируемой физической картины. Основываясь на согласии с экспериментом, большинство исследователей затем претендовали на то, что их физи-

ческие модели «верны». Однако во всех моделях имелись параметры, обычно относящиеся к кинетическим уравнениям, численные значения которых не определены экспериментально и поэтому должны быть заданы, чтобы обеспечить приемлемое согласие с экспериментальными данными. Эта процедура «подгонки» параметров гарантирует разумное согласие между результатами моделирования и экспериментом. Критическая оценка таких моделей дана в [1, 7–9], где было отмечено, что согласие с экспериментальными данными не является доказательством «корректности» модели. Полностью определенная модель должна позволять исследовать поведение не только скорости горения, но и других характеристик, таких как пространственное распределение энерговыделения, температурная чувствительность, показатель степени при давлении в законе скорости горения и т. д.

В работах [10–16] представлена методология двух- и трехмерного описания геометрической структуры твердого топлива. Авторы моделировали сложные процессы нестационарного переноса тепла и выгорания поверхности смесового топлива, рассматривая его в виде системы сэндвичей окислитель/горючее либо двумерных или трехмерных случайных упаковок частиц. Для описания тепловыделения в газовой фазе использовали двух- и трехстадийные глобальные реакционные механизмы. Результаты [10–16] будут обсуждены ниже.

В случае топлив АР/НТРВ для описания диффузионной структуры пламени, связанной с АР, необходимы двумерные модели [17–19]. В недавней работе [20] моделирование диффузионных пламен было проведено для топлива со сложной упаковкой частиц. Соответствующие физические модели весьма громоздкие, что зачастую вынуждает применять упрощенную расширенную глобальную кинетику.

МОДЕЛИ МОНОТОПЛИВ, ОСНОВАННЫЕ НА ДЕТАЛЬНОЙ КИНЕТИКЕ

Большинство современных моделей включает детальные кинетические механизмы реакций в газовой фазе в сочетании с индивидуальным описанием конденсированной фазы. Модели такого типа впервые были разработаны в 1980-х годах для НМХ и АР, их краткий обзор имеется в [1]. В 1995 г. был опубликован обзор [21] нескольких моделей этого типа. Особое внимание авторы обзора уделили моделям,

основанным на механизме Миллера — Боумана [22].

Примерно 15–20 лет назад была разработана компьютерная программа CHEMKIN/PREMIX, которая установила стандартную форму для решения уравнений множества реакций, протекающих в газовой фазе [23, 24]. Поскольку вычислительные мощности компьютеров экспоненциально растут со временем, ускоренно будут развиваться и детальные кинетические механизмы. Увеличение возможностей компьютерной техники также способствует использованию квантово-химических методов и методов статистической физики для расчета требуемых кинетических констант газофазных реакций, что также содействует развитию подходов с детальными кинетическими механизмами.

В литературе представлены различные модели горения с детальными кинетическими механизмами, как одно- и двумерные стационарные, так и одно- и двумерные нестационарные. Большинство моделей описывают горение монотоплива в одномерном стационарном приближении, и именно такие модели рассматриваются в данной работе. В основном модели позволяют рассчитывать скорости горения, профили температуры и концентраций реагентов при вариации давления. Также имеются одномерные нестационарные модели для описания процессов колебательного горения [25, 26], зажигания [27–30] и самовоспламенения при быстром нагреве [31].

В последнем параграфе статьи рассмотрены модели псевдотоплив. Смесь двух и более ингредиентов рассматривается как псевдотопливо, если ее можно считать гомогенной. Допущение о гомогенности оправдано, если в топливе отсутствуют частицы или если они мелкие (10 мкм или менее). В этом случае можно использовать уравнения для пламени предварительно перемешанных газов.

Базовый подход

Базовый подход был разработан для моделирования трехфазной системы, включающей твердую, газожидкостную (конденсированную) и газовую фазы. Газовая фаза служит источником тепла, который наряду с тепловыделением в конденсированной фазе ведет процесс горения.

Конденсированная фаза. В зависимости от моделируемых ингредиентов предполагается,

что твердая фаза простирается от бесконечности до воображаемой поверхности, где начинается плавление или разложение с заметной скоростью. В большинстве моделей считается, что никаких реакций в твердой фазе не происходит, и поэтому в твердой фазе необходимо решать только уравнение энергии [2, 3]. AP является исключением, так как наблюдается его разложение в твердой фазе до плавления, поэтому для него надо учитывать твердофазное разложение. Жидкая конденсированная фаза, содержащая пузыри, представляет собой наименее изученную из трех упомянутых фаз. Соответственно модели разных авторов существенно различаются описаниями конденсированной фазы. В частности, принимается, что газ, образованный в конденсированной фазе, растворен в жидкости. В моделях [2, 3] рассмотрено образование пузырей газа в конденсированной фазе и использован подход с расчетом доли пустот. Для конденсированной фазы обычно решают уравнения сохранения энергии, компонентов и массы.

Недавно в [32] был использован сильно упрощенный анализ конденсированной фазы, подобный тому, который ранее проводили в [33, 34]. Российские авторы [33, 34] обычно измеряли температуру и концентрации основных компонентов, покидающих поверхность при некотором низком давлении. Затем экспериментально определенные значения использовались в качестве входных граничных условий для газовой фазы. Это оправдано при выполнении расчетов для уровня давления, при котором были проведены измерения, а далее необходимо делать предположение о том, что условия не изменяются с давлением. В подходе [32] все реакции в жидкой фазе учитываются в граничных условиях на поверхности. Поэтому решать уравнения сохранения в конденсированной фазе не требуется. Основываясь на экспериментальных данных и интуиции, авторы [32] предположили определенный набор продуктов реакции конденсированной фазы, выходящих с поверхности топлива. Была также принята арениусовская зависимость между температурой поверхности и массовой скоростью горения. Второе предположение основано на экспериментальных наблюдениях, которые ставят в соответствие скорость горения и температуру поверхности (например, универсальный закон пиролиза для нитроглицериновых порохов в [35]). Весьма похожие предположения форму-

лировались в большинстве старых моделей [1] с глобальной или расширенной глобальной кинетикой.

Иной недавний подход в моделировании конденсированной фазы включает описание поверхностного натяжения пузырей в жидкой фазе [36, 37]. Его использование позволяет рассчитать различие в температурной чувствительности скоростей горения HMX и RDX при низком давлении, которое наблюдается экспериментально. Предшествующие модели не позволяли сделать этого.

Газовая фаза. Большинство исследователей [2, 3, 32, 38, 39] для моделирования газовой фазы обычно используют модификации программы PREMIX [24] — решение уравнений энергии, неразрывности и концентраций компонентов на основе детального кинетического механизма. Кинетические данные, в том числе для цепных реакций с радикалами, и зависимости теплофизических свойств от температуры (для уравнений в газовой фазе) берут из независимых источников.

В 1995 г. для нескольких пламен сделан обзор [38] кинетических данных и соответствующих реакционных стадий для газовых компонентов на основе атомов С, Н, О и N. Предполагалось, что эти схемы применимы и в случае твердых ингредиентов. Авторы [38] разработали реакционный механизм для RDX, включающий 45 реагентов и 232 реакции. Этот механизм стал основой для многих последующих работ.

Некоторые граничные условия, особенно на границе раздела между конденсированной и газовой фазами, в разных моделях устанавливаются по-разному. В большинстве моделей считается, что скорость горения суть собственное значение задачи, которое определяется итерациями путем приведения в соответствие потоков тепла между газовой и конденсированной фазами. Сложность и объем кинетического механизма в газовой фазе год от года возрастают. В итоге результаты модельных расчетов должны становиться все более подробными и точными.

Нерешенные проблемы

Результаты, полученные с использованием моделей горения монотоплив, способствуют лучшему пониманию процессов горения. Потенциал моделей таков, что со временем они, по-видимому, станут средством предсказания.

Однако недостаточное знание процессов в конденсированной фазе и недостаток количественной информации о начальных реагентах, покидающих поверхность, все еще остаются серьезными проблемами. Постепенно накапливается информация о кинетических константах для большинства газофазных реакций, поскольку многие из них включают маленькие молекулы, такие как OH, CO, NO и т. д., общие для различных пламен, представляющих в основном системы С/Н/О/Н. Однако некоторые из начальных продуктов, покидающих поверхность, могут быть относительно крупными молекулами, присущими только данному соединению (или классу соединений). Кинетические константы для реакционных стадий с участием таких продуктов обычно неизвестны. Таким образом, наибольшие неопределенности в моделях относятся к процессам, протекающим в непосредственной близости у поверхности.

МОДЕЛИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ

Модели монотоплив

Начиная примерно с 1995 г. разные исследователи моделировали горение монотоплив с использованием детальной газофазной химической кинетики. Исследования охватывали RDX [2, 3, 39, 40], HMX [41–43], GAP [44, 45], BTTN [46], NG [32], AP [47, 48] и ADN [49] (см. табл. 1). Монотоплива в табл. 1 подразделены на нитраминаы, нитроэфирсы и азиды. AP и ADN не входят в эти классы, поскольку имеют иные физические свойства и существенно отличную химию горения. Соединения в основном состоят из элементов С, Н, О, N, за исключением AP, который включает еще Cl, и ADN, в котором отсутствует С. Среди моделируемых соединений имеются богатые окислителем AP и ADN, относительно сбалансированные по окислителю RDX, HMX, NG, BTTN и богатый горючим GAP. Равновесная температура пламени лежит в интервале от ≈ 1400 К для AP до более чем 3000 К для HMX. В пламени нитроэфиров (двухосновных топлив) имеется темная зона при давлениях вплоть до 30 атм [50, 51]. При горении GAP значительная доля энергии выделяется в конденсированной фазе [52–54], тогда как при горении RDX и HMX большая часть энергии выделяется в газовой фазе [2, 41]. Последнее противоречит экспериментальным данным в трактовке Зенина [4],

Таблица 1
 Монотоплива, горение которых моделировали
 с использованием детальных кинетических механизмов

Монотопливо	Элементная формула	Химический класс соединения	Литературный источник	Год
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	Нитрамин	Liau et al. [3]	1995
			Prasad et al. [39]	1997
			Davidson et al. [2]	1997
			Homan et al. [40]	2000
			Kim [43]	2000
HMX	$C_4H_8N_8O_8$	Нитрамин	Davidson et al. [41]	1996
			Prasad et al. [42]	1998
GAP	$(C_3H_5N_3O)_n$	Азид	Davidson et al. [44]	1996
			Puduppakkam et al. [45]	2005
NG	$C_3H_5N_3O_9$	Нитроэфир	Miller et al. [32]	2000
BTTN	$C_4H_7N_3O_9$	Нитроэфир	Puduppakkam et al. [46]	2003
AP	NH_4ClO_4	—	Jing et al. [48]	1998
ADN	$NH_4N(NO_2)_2$	—	Liau et al. [49]	1998
			Liau et al. [66]	1999

согласно которой большая часть энергии при горении нитраминов выделяется в конденсированной фазе. Это противоречие до сих пор не разрешено. Как видно, моделируемые вещества достаточно разнообразны по ингредиентам и характеристикам горения.

Модели псевдотоплив

Топлива представляют собой смеси двух и более ингредиентов. При переходе от монотоплив к реальным топливам следует рассматривать промежуточные условия. Смесь ингредиентов можно считать псевдотопливом, если выполняется предположение о гомогенности. Это позволяет применить модели, разработанные для монотоплив, которые базируются на представлениях о пламенах предварительно перемешанных смесей. Основываясь на расчетах по модели БДП [55], предположение о гомогенности можно считать приемлемым, если размер гетерогенных компонентов топлива порядка 10 мкм и менее.

Система GAP/RDX была выбрана в качестве псевдотоплива, поскольку она моделирует современное топливо, не содержащее AP, для которого имеются экспериментальные дан-

ные [56–58]. В [59, 60] моделировали систему RDX/GAP, в [61] — HMX/GAP, в [62] — RDX/GAP/BTTN, в [63] — AP/НТРВ. В дополнение отметим работы [54, 64], в которых рассмотрено существование темной зоны — температурного плато в пламени нитраминов. Моделируемые псевдотоплива перечислены в табл. 2. Модели, как правило, основаны на соответствующих моделях монотоплив. Модели [59, 61] предполагают присутствие частиц в газовой фазе вблизи поверхности, что позволяет более полно описывать структуру волны горения.

ВХОДНЫЕ ДАННЫЕ МОДЕЛЕЙ

Входные данные моделей включают кинетические механизмы для конденсированной и газовой фаз, в том числе соответствующие значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации; теплофизические свойства и параметры массопереноса для твердой, конденсированной и газовой фаз. Названные величины базируются на экспериментальных или теоретических данных. В тех случаях, когда требуемые величины отсутствуют, необходима экстраполяция имеющихся данных. Моде-

Таблица 2

Псевдотоплива, горение которых моделировали
с использованием детальных кинетических механизмов

Псевдотопливо	Литературный источник	Год	Диапазон компонентного состава
AP/НТРВ	Jeppson et al. [63]	1998	100 % AP — 77.5/22.5 AP/НТРВ
RDX/GAP	Liau et al. [59]	2000	100 % RDX — 70/30 RDX/GAP
	Puduppakkam et al. [60]	2002	100 % RDX — 70/30 RDX/GAP
HMX/GAP	Kim et al. [61]	2002	100 % HMX — 70/30 HMX/GAP
RDX/GAP/BTTN	Puduppakkam et al. [62]	2003	70/9/21 RDX/GAP/BTTN

лирование горения псевдотоплив требует также осреднения некоторых свойств монотоплив.

Свойства конденсированной фазы

Типичная толщина газожидкостного слоя конденсированной фазы имеет порядок от 10 мкм при атмосферном давлении до нескольких микрометров при рабочих давлениях в камере сгорания ракетного двигателя. Экспериментальные исследования конденсированной фазы весьма затруднительны вследствие гетерогенности, малой толщины реакционной зоны, больших градиентов температуры и концентраций [65]. Описание процессов в конденсированной фазе может дополнительно усложняться вследствие формирования углеродистого каркаса на поверхности (как у GAP [54]).

Экспериментальные исследования процессов разложения в конденсированной фазе проводят при различных скоростях нагрева: низкой ($< 10^3$ К/с), высокой (до 10^7 К/с) и иногда такой, как в волне горения ($\approx 10^7$ К/с [65]). Исследования при низкой скорости нагрева обеспечивают определение параметров глобальной кинетики, а эксперименты при высоких скоростях нагрева позволяют получить более реалистичный набор данных по концентрациям компонентов. Эксперименты обычно проводят при субатмосферном давлении, поскольку в этом случае пламена более растянуты, что дает возможность получить более точные данные, используя имеющиеся диагностические методы.

Кинетический механизм реакций. Экспериментальные сведения о конденсированной фазе включают данные о концентрациях компонентов — продуктов разложения на поверхности, а также соответствующие кинетические параметры, обычно это только энергии акти-

вации глобальных реакций. На основе экспериментальных данных разработаны глобальные кинетические механизмы (с распределенной кинетикой), которые используются в моделях. Кинетические механизмы для конденсированной фазы, как правило, включают глобальные стадии разложения, испарения и иногда некоторые газофазные реакции для пузырей внутри конденсированной фазы [2, 3].

В табл. 3 представлено общее описание кинетических механизмов, использованных в различных моделях. Можно заметить, что число стадий для псевдотоплив увеличивается вследствие наличия более чем одного ингредиента. В соответствии с достигнутой степенью понимания, модели, описывающие некоторые ингредиенты (такие, как, например, RDX), содержат более детализированные реакционные стадии, в то время как другие (такие, как NG и BTTN) включают меньшее число реакций вследствие недостатка экспериментальных данных. В общем, однако, сложнейшая химия в конденсированной фазе представлена только несколькими глобальными стадиями. Из-за отсутствия экспериментальных данных модель для ADN не включает механизм в конденсированной фазе [49].

Из-за отсутствия экспериментальных данных предэкспоненциальные множители в константах скоростей реакций обычно наименее определены и, как следствие, их значения находят посредством согласования значений температуры и концентраций компонентов на поверхности. Поскольку это приводит к некоторой неопределенности, в большинстве работ обычно проводят параметрические исследования с целью оценки влияния разброса значений параметров на результаты моделирования. Хотя трудности в описании конденсированной

Таблица 3

Кинетические механизмы, использованные в моделях горения
(указано количество реакций и реагентов)

Соединение или композиция	Литературный источник	Конденсированная фаза			Газовая фаза	
		Разложение	Испарение	Газофазные реакции	Реагенты	Реакции
RDX	Liau et al. [3]	2	1	1	45	232
	Prasad et al. [39]	2	на поверхности	1	48	228
	Davidson et al. [2]	2	1	1	45	232
HMX	Prasad et al. [42]	2	на поверхности	1	48	228
	Davidson et al. [41]	2	1	1	45	232
GAP	Davidson et al. [44]	4	—	—	58	292
	Puduppakkam et al. [45]	2	—	—	74	460
AP	Jing et al. [48]	4	—	—	33	79
BTTN	Puduppakkam et al. [46]	1	1	—	75	462
NG	Miller et al. [32]	1	—	—	35	178
ADN	Liau et al. [49]	—	—	—	33	180
AP/HTPB	Jeppson et al. [63]	9	—	—	44	157
RDX/GAP	Liau et al. [59]	4	1	5	71	520
	Puduppakkam et al. [60]	4	1	1	76	488
HMX/GAP	Kim et al. [61]	4	1	5	74	532
RDX/GAP/BTTN	Puduppakkam et al. [62]	5	2	1	76	488

фазы достаточно серьезны, следует помнить, что реакции в конденсированной фазе идут до ограниченной глубины и, как правило, большая часть тепла выделяется в газовой фазе. Это обуславливает относительно слабое влияние неопределенности в параметрах конденсированной фазы на результаты моделирования.

Анализируя результаты ряда экспериментальных работ по определению кинетики реакций в конденсированной фазе, можно выделить общие закономерности. В табл. 4 показаны примеры подобию кинетических данных. В частности, экспериментально определенные энергии активации реакций в конденсированной фазе составляют для нитраминов ≈ 50 ккал/моль, а для нитроэфиров и азидов ≈ 40 ккал/моль. Далее, для веществ данного класса весьма схожи зарегистрированные в экспериментах продукты разложения вблизи поверхности. Для азидов (например, GAP, BAMO, AMMO) в продуктах преобладает N_2 (до $\approx 40\%$), наряду с меньшими количествами CO, CH_2O , HCN

(см., например, [53]). Для ADN и нитроэфиров (BTTN, NG, PETN, NC, TMETN, TEGDN, NMMO, PGN, PVN) у поверхности наблюдаются высокие концентрации NO и CO, соответствующие продуктам разложения [66–69]. Это подкрепляет логически оправданное заключение о том, что для однотипных химических веществ характерны схожие процессы. И это согласуется с предложенным Зениным «универсальным» (т. е. с единой энергией активации) законом разложения нитроэфирных соединений и с подходом Миллера — Андерсона, когда для описания интенсивности процессов в конденсированной фазе используется закон пиролиза в форме Аррениуса.

Указанные тенденции дают полезную информацию для конструирования механизма горения. Так, например, в случае моделирования горения монотоплива BTTN отсутствовали данные об энергии активации [46]. Однако для других нитроэфиров имелись обширные данные, в том числе для двухосновных

Таблица 4

Подобие кинетических параметров для химических веществ одного класса

Класс	Соединения	Энергия активации		Комментарии	Кинетический путь
		ккал/моль	литературный источник		
Нитрамины	RDX, HMX	≈50 (большой разброс данных)	Из сводки [70] и [72]	—	Параллельные реакции: в одной образуется CH ₂ O, в другой — HCN
Нитроэфир	NG	34.4 ± 1.5, 35.1, 36, 40 ÷ 45, 46.9	Из сводки [71] и [72]	Несколько нитроэфиров имеют примерно одинаковую энергию активации ≈40 ккал/моль	Начальное разрушение идет по связи O—NO ₂ [71–74]
	NC	30.7, 41.2, 43, 47	Из сводки [71]		
	NG + NC	35.6, 41, 45.3	Из сводки [71] и [72]		
	CH ₃ O—NO ₂ C ₂ H ₅ O—NO ₂	39.5 38	Из сводки [71]		
Азиды	GAP	32.4, 37, 39.3, 39.4 ± 1.1, 41.5, 41.6, 42.2, 43, 43.2 ± 2.8, 43.5	[52, 53, 75–81]	Несколько азидов имеют примерно одинаковую энергию активации ≈ 40 ккал/моль	Начальное разрушение идет по азидной связи (—N ₃) с отщеплением N ₂ [52, 53, 82–84]
	ВАМО	36, 40.8 ± 1.9, 42.7	[75, 77, 85]		
	АММО	40.9 ± 0.8	[77]		

(NG/NC) топлив. Благодаря подобию соединений, данные по горению NG/NC были использованы для моделирования конденсированной фазы ВТТН [46]. Эти тенденции также указывают на то, что модель для некоторого ингредиента относительно легко можно распространить на однотипные по химизму вещества. Модели, созданные для NG и ВТТН, возможно удастся сравнительно просто распространить на представляющие интерес нитроэфир ТМЕТН, ТЕГДН, РЕТН. Аналогично модели, созданные для GAP, можно будет использовать для других азидов — ВАМО и АММО.

Модели для описания конденсированной фазы псевдотоплив базируются на соответствующих моделях для монотоплив [59–63]. Там, где это возможно, были рассмотрены реакции, учитывающие взаимодействие различных ингредиентов в псевдотопливах [59, 61, 63].

Теплофизические и транспортные свойства. Используемые теплофизические свойства жидкой фазы обычно считают не зависящими от температуры. Иногда, как в случае GAP, наблюдается значительный разброс данных [45]. В таких случаях проводятся параметрические

исследования с целью оценки влияния вариации значений параметров. Величина удельной теплоемкости существенно влияет на тепловыделение в конденсированной фазе и распределение температуры в ней. Теплопроводность существенно влияет на толщину газожидкостной зоны, но, по-видимому, не затрагивает других расчетных характеристик.

Свойства газовой фазы

Учитывая широкое разнообразие ингредиентов, желательно разработать общую платформу для моделирования моно- и псевдотоплив, которое должно служить в качестве предсказательного инструмента. Анализ горения моно- и псевдотоплив, начиная с элементарного уровня, помогает предсказывать характеристики горения и может быть проведен с использованием детальных кинетических механизмов в газовой фазе.

Кинетический механизм реакций. Газовая фаза изучена сравнительно хорошо. Многолетние усилия привели к разработке нескольких независимых детальных кинетических механизмов для газофазных продуктов разложения

твердых топлив. К ним относятся механизм Эттера для RDX (45 реагентов/232 реакционные стадии) [38], механизм GRI для горения природных газов (53/325) [86], механизм Миллера — Андерсона для NG (35/178) [32], механизм Коробейничева — Ермолина для AP (33/179) [87] и AP/СТРВ (35/58) [88], механизм Лина для ADN (33/180) [49]. Все перечисленные механизмы основаны на экспериментальных данных и теоретических предсказаниях.

Механизм Эттера для пламени RDX был опубликован в 1995 г. как итог обширного сопоставления имеющихся данных о кинетических параметрах и реакционных стадиях в простых пламенах. Впоследствии другие авторы [2, 3, 39] применяли этот механизм для моделирования горения RDX. В [41, 42] моделировали горение НМХ с использованием модифицированного механизма Эттера. Горение NG моделировали с использованием механизма Миллера — Андерсона, который был разработан для описания темной зоны и задержки зажигания порохов [47]. Горение AP моделировали в [48] с использованием модифицированного механизма Ермолина [87].

Были предприняты определенные усилия по объединению различных механизмов в единый для описания горения некоторых моно- и псевдотоплив. Подобие механизмов для различных соединений делает такой подход весьма привлекательным. Большинство топлив состоят из одних и тех же элементов — С, N, O, H. Несмотря на то, что начальные реагенты в конденсированной фазе заметно отличаются для разных ингредиентов, в конечном счете они разлагаются с образованием схожих газофазных реагентов. Например, CO, CH₂O, HCN, NH₃, H₂O, N₂ в различных концентрациях имеются в пламенах нитрамина (RDX), азида (GAP), нитроэфира (NG). Поэтому оказывается, что газофазные механизмы, разработанные для одних ингредиентов, могут быть использованы для других при условии, что определены начальные схемы разложения, особенно в случае горения псевдотоплив. Например, горение AP/НТРВ моделировали в [63] с использованием реакций из механизмов GRI [86], AP [87] и AP/СТРВ [88]. Включение дополнительных реакций, взятых из механизмов GPI и AP, привело к лучшему, чем в [88], согласию температуры пламени с термодинамической расчетной температурой [63]. Горение системы RDX/GAP моделировали в [59] с использова-

нием комбинации механизмов для RDX [38] и GRI [86]. При моделировании горения GAP [45], BTTN [46], RDX/GAP [60], RDX/GAP/BTTN [62], по существу, был использован единый газофазный механизм, скомбинированный из реакций, взятых из механизмов для RDX [38], AP [87], NG [47], механизма GRI [86], а также дополнительных реакций из [89]. В описанных выше различных механизмах многие реакции общие, а излишние стадии исключены.

Значения некоторых кинетических параметров недостаточно надежны либо оптимизированы для описания горения отдельного соединения. Например, в механизме GRI некоторые предэкспоненциальные множители оптимизированы для описания горения натуральных газов. В случае использования этих реакций для моделирования горения других соединений существует возможность того, что они не будут представлять химию должным образом. Некоторые реакции следует дополнительно уточнить [62], хотя кажется, что интегрированные механизмы в целом дают логичные результаты. Это показывает, что возможно сконструировать единый исчерпывающий механизм, который фактически будет применим для большего числа соединений. При этом для моделирования различных ингредиентов понадобится лишь специфическая информация о процессах в конденсированной фазе.

Теплофизические и транспортные свойства. Большинство теплофизических свойств и свойств переноса для рассматриваемых газообразных реагентов достаточно хорошо описаны в литературе. Поскольку газофазные реагенты те же, что и в иных системах, таких как метан, многие данные для других систем используются для газообразных продуктов горения твердых топлив. Для ряда свойств имеются их зависимости от температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Монотоплива

В большинстве моделей расчетом получают такие характеристики, как чувствительность скорости горения к изменению температуры и давления, профили концентраций реагентов и температуры, а также температуры поверхности и пламени. Наибольший интерес представляет скорость горения. Теоретические результаты обычно неплохо согласуются

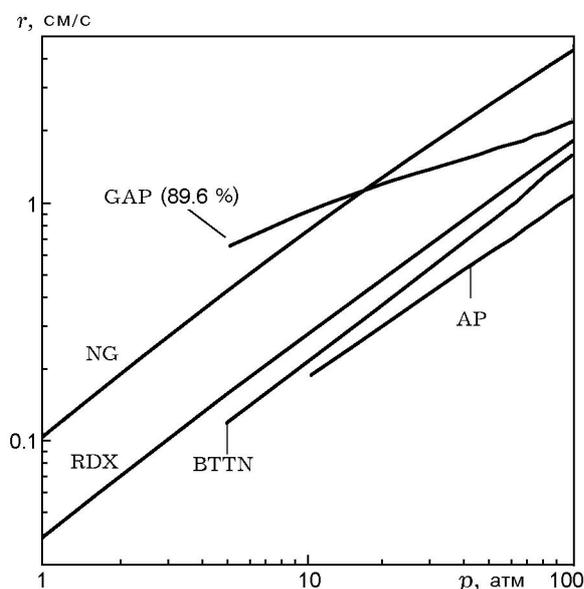


Рис. 1. Скорости горения NG [32], AP [48], RDX [2], GAP [45] и BTTN [46], рассчитанные с использованием детальных механизмов

с экспериментальными данными. Результаты расчетов скорости горения r по разным моделям представлены на рис. 1. Чтобы не загромождать графики, экспериментальные точки не проставлены. Детальное сравнение можно найти в оригинальных работах. Расчеты по различным моделям хорошо согласуются с экспериментом, но в разной степени. 67 % экспериментальных данных отклоняются от расчетной зависимости скорости горения BTTN на $\pm 10\%$, а все данные — не более чем на $\pm 15\%$. Для AP 60 % экспериментальных данных отличаются от расчетных на $\pm 5\%$, а 83 % — на $\pm 7\%$. Для RDX 60 % экспериментальных данных соответствуют расчету в пределах $\pm 10\%$, а 85 % — в пределах $\pm 15\%$. Для GAP 80 % экспериментальных данных отличаются от расчетных в пределах $\pm 10\%$. Для NG 82 % экспериментальных данных отклоняются от расчетных на $\pm 15\%$ в интервале давлений $1 \div 10$ атм.

Значения скоростей горения монотоплив, представленных на рис. 1, различаются почти на порядок. Одна из интересных особенностей горения этих монотоплив — отсутствие связи скорости горения с температурой пламени. Скорость горения GAP одна из самых высоких (см. рис. 1), хотя температура его пламени одна из самых низких (≈ 1400 K). Высокая скорость горения GAP, по-видимому, обусловлена большим тепловыделением в конденсированной

фазе. В то же время температуры пламен RDX, BTTN и NG близки (≈ 3000 K), однако их скорости горения существенно отличаются.

Показатель степени в расчетных зависимостях скорости горения от давления для монотоплив, представленных на рис. 1, варьируется в широком диапазоне — от 0.4 до 0.85. Расчетные значения показателя обычно согласуются с экспериментальными с точностью $\pm 5\%$. Расчетные величины тепловыделения в конденсированной фазе слабо зависят от давления, по-видимому по причине глобального характера описания кинетики в конденсированной фазе. Скорости газозависимых реакций, однако, зависят от давления. С увеличением давления пламя приближается к поверхности, что увеличивает поток тепла от пламени к поверхности. Поэтому показатель степени является мерой точности моделей в том, что касается расчетного потока тепла из газовой фазы и его влияния на скорость горения.

Для GAP наблюдается сильная зависимость скорости горения от содержания реагента, отверждающего полимер [54, 90, 91]. В [92] сообщено о корреляции между скоростью горения GAP и количеством энергии, запасенной в единице массы за счет связей $—N_3$. Скорость горения существенно возрастает с увеличением содержания GAP и становится практически вдвое больше при изменении концентрации GAP от ≈ 81 до 90 %.

На рис. 2 показана расчетная скорость горения при давлении 70 атм как функция содержания азидов для четырех композиций с концентрацией GAP примерно $81 \div 89\%$. Согласие между модельными расчетами и экспериментальными данными превосходное. Сильная зависимость скорости от содержания азидов указывает на существенное влияние тепловыделения в конденсированной фазе. Скорость горения GAP высока, поскольку эта часть энергии выделяется вблизи поверхности, хотя и в небольшом количестве по сравнению с общей выделяющейся энергией.

Достоинство детальных моделей состоит в том, что они позволяют рассчитывать не только скорость горения и показатель в ее зависимости от давления, но и температурную чувствительность скорости горения, профили температуры и концентраций реагентов, температуры поверхности и пламени. Экспериментальные данные о профилях концентраций и температуры сравнительно немногочисленны, но при

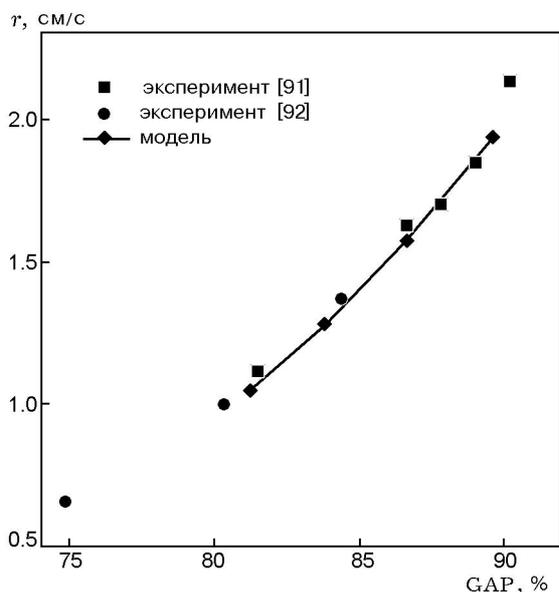


Рис. 2. Скорости горения смеси GAP/отвердитель в зависимости от содержания GAP

их наличии возможна всесторонняя проверка моделей.

Температурная чувствительность скорости горения существенно зависит от тепловыделения в конденсированной фазе (чем больше энергии выделяется в приповерхностном слое, тем сильнее зависимость скорости горения от начальной температуры). Например, GAP, у которого тепловыделение в конденсированной фазе велико, характеризуется сильной температурной чувствительностью. Кроме того, параметрические исследования некоторых моделей показывают, что на температурную чувствительность скорости горения оказывают значительное влияние физические свойства конденсированной фазы [45, 46]. Для моделируемых соединений температурная чувствительность скорости горения (α) варьируется от $\approx 0.001 \text{ K}^{-1}$ для нитраминов (RDX, HMX) и $\approx 0.004 \text{ K}^{-1}$ для нитроэфиров (BTTN) до $\approx 0.01 \text{ K}^{-1}$ для азидов (GAP). На рис. 3 приведены расчетные значения температурной чувствительности для некоторых соединений.

Вероятно, это самый трудный параметр для согласования с экспериментальными данными, частично вследствие неопределенности в характеристиках конденсированной фазы и частично из-за того, что он определяется в результате дифференцирования. В целом расчетные температурные чувствительности доста-

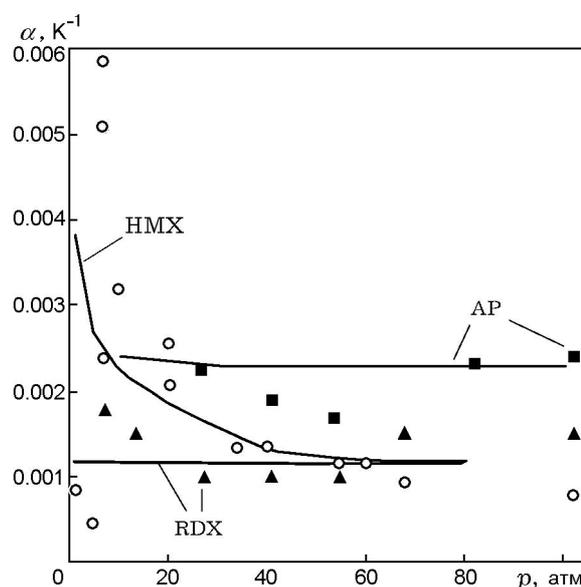


Рис. 3. Температурная чувствительность скорости горения для RDX [2], HMX [36, 37] и AP [48]: линии — расчет, точки — эксперимент

точно хорошо соответствуют экспериментальным данным на качественном уровне (чувствительность уменьшается с ростом давления). Однако в отдельных случаях расчетные и экспериментальные данные не согласуются. Например, и RDX, и HMX при давлениях выше ≈ 50 атм имеют одинаковую, очень низкую температурную чувствительность $\approx 0.001 \text{ K}^{-1}$, а при давлениях около 1 атм эта величина для RDX чуть меньше — 0.002 K^{-1} , а для HMX составляет $\approx 0.005 \text{ K}^{-1}$ [93]. Большинство моделей [41–43] не воспроизводят такое поведение чувствительности. Однако новейший подход [36, 37] с учетом эффектов поверхностного натяжения пузырей в жидком слое оказался успешным с точки зрения воспроизведения в расчетах наблюдаемых различий в температурной чувствительности RDX и HMX (см. рис. 3).

В табл. 5 перечислены реагенты, поступающие в газовую фазу с поверхности, и представлены их концентрации, принятые в моделях для различных монотоплив, включая нитрамин RDX, нитроэфир NG, азид GAP, а также AP и ADN. Значения концентраций базируются в основном на экспериментальных данных. Данные табл. 5 показывают интересную тенденцию: монотоплива с существенно различной структурой и составом при разложении образуют вблизи поверхности подобные газофазные

Таблица 5

Мольные доли основных реагентов в газовой фазе у поверхности, используемые в моделях ($p = 5$ атм)

Монотопливо	Азотсодержащие соединения						Соединения углерода		Другие соединения			
	N ₂	NO	HCN	NH ₃	NO ₂	N ₂ O	CO	CH ₂ O	O ₂	H ₂ O	HClO ₄	Прочие
RDX [2]	—	0.08	0.17	—	0.08	0.08	—	0.08	—	0.08	—	RDX(г) 0.4
AP [48]	—	—	—	0.26	—	0.05	—	—	0.12	0.17	0.21	HCl 0.09
GAP (89.6 %) [45]	0.18	—	0.15	0.03	—	—	0.11	0.03	—	0.06	—	C(тв) 0.18
												CH ₄ 0.1, H ₂ 0.08
ADN [94]	0.1	0.23	—	0.07	—	0.28	—	—	—	0.3	—	HNO ₃ 0.2
NG-Hatch [32]	—	—	—	—	0.5	—	—	0.33	—	—	—	HCO 0.17
NG-Levy [32]	—	—	—	—	0.33	—	0.17	0.33	—	—	—	HONO 0.17
NG-MSM4 [32]	—	—	—	—	—	—	0.17	—	—	—	—	HONO 0.5 , HCO 0.33

продукты, но в различном мольном соотношении. В табл. 5 наивысшие значения концентраций выделены жирным шрифтом. Приведенные данные весьма полезны для понимания механизма горения. Например, один из наиболее существенных факторов, влияющих на скорость горения, — поток тепла из газовой фазы к поверхности. Реакции вблизи поверхности, которые зависят от концентраций компонентов и их реакционной способности, существенно влияют на поток тепла из газовой фазы и поэтому особенно важны в расчетах скорости горения. Например, при горении AP концентрации химических активных реагентов вблизи поверхности велики, что обеспечивает большой поток тепла даже при низкой (≈ 1400 К) температуре пламени.

Знание концентраций реагентов у поверхности полезно для идентификации процессов, протекающих вдали от поверхности. Например, NG и ADN имеют высокие концентрации NO₂ и/или N₂O вблизи поверхности. Эти вещества обычно реагируют с образованием NO, большая концентрация которого при температуре ≈ 1500 К, как известно, является причиной появления темной зоны. И действительно, для NG характерна протяженная темная зона даже при высоких давлениях, а ADN имеет две темные зоны. Напротив, при горении RDX не наблюдается высоких концентраций NO₂ и N₂O у поверхности, хотя по элементному составу RDX (C₃H₆N₆O₆) близок к NG

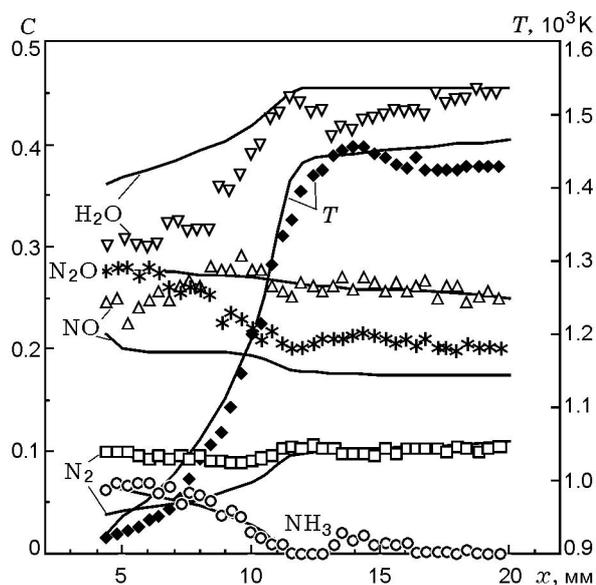


Рис. 4. Профили концентраций (мольных долей) реагентов и температуры в пламени ADN при $p = 6$ атм:

x — расстояние от поверхности, кривые — расчет [49], точки — эксперимент [94]

(C₃H₅N₃O₉) и BTTN (C₄H₇N₃O₉). Соответственно, при самоподдерживающемся горении RDX темная зона не появляется.

Расчетные профили концентраций реагентов были сопоставлены с доступными экспериментальными данными. В случае RDX результаты моделирования и эксперимента хоро-

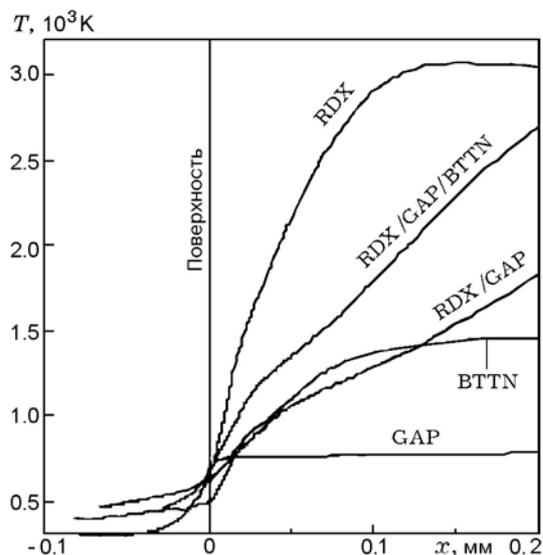


Рис. 5. Расчетные профили температуры для ряда монотоплив и псевдотоплив при давлении 5 атм

шо согласуются [2, 3]. В случае ВТТН из эксперимента известны лишь общие тенденции и расчетные концентрации в целом соответствуют экспериментальным. На рис. 4 представлены расчетные [49] и измеренные [94] профили концентраций реагентов в пламени ADN. Видно, что они находятся в хорошем согласии.

На рис. 5 показаны расчетные (при давлении 5 атм) профили температуры для монотоплив RDX, GAP, ВТТН и псевдотоплив на их основе. В случае RDX большой поток тепла из газовой фазы обусловлен высоким градиентом температуры вблизи поверхности. В случае GAP расчетная температура пламени очень низкая (что соответствует экспериментальным данным) из-за того, что GAP обогащен горючим. В случае ВТТН имеется темная зона при температуре ≈ 1500 К вследствие медленного реагирования NO. Местоположение темной зоны связывают с плато на расчетном профиле температуры, и в данном случае (при $p = 5$ атм) плато заканчивается на расстоянии от поверхности $x = 7.1$ см, после чего температура возрастает до термодинамически равновесной 3050 К. Расчетные значения протяженности темной зоны (L) и температуры соответствуют экспериментальным данным [95]. Профили температуры и концентраций, подобные приведенным на рис. 4 и 5, способствуют лучшему пониманию процесса горения.

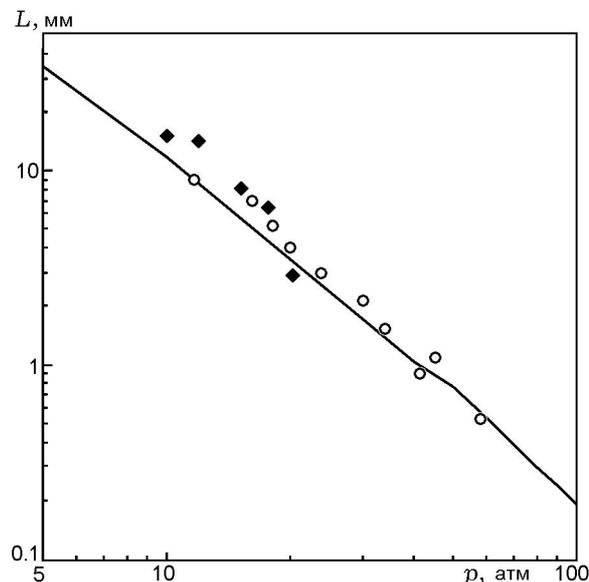


Рис. 6. Протяженность темной зоны в зависимости от давления:

прямая — расчет для ВТТН, точки — экспериментальные данные для ВТТН (♦ [95]) и двухосновных топлив (○ [51])

На рис. 6 представлены расчетные данные о протяженности темной зоны ВТТН в зависимости от давления, и они хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [95]. Темная зона наблюдалась и для других нитроэфиров и двухосновных топлив [71, 51, 96]. На рис. 6 представлены такие данные [51] для двухосновных топлив. Видно, что протяженность темной зоны того же порядка величины, как в случае расчетов и экспериментов с ВТТН, что свидетельствует о подобии процессов горения этих веществ. Наклон прямой на рис. 6 равен 1.73, в то время как для двухосновных топлив в литературе имеются значения 1.8 [51] и 2.2 [96].

Существование темной зоны обусловлено совместным действием конечного времени пребывания реагирующих компонентов в реакционной зоне, определяемого гидродинамикой течения, и кинетики химических реакций. Нитроэфиры (NG, ВТТН) характеризуются протяженной темной зоной, и модели описывают эту особенность [46, 47]. На рис. 7,а представлены расчетные профили температуры для ВТТН при нескольких давлениях; темная зона имеется даже при сравнительно высоком давлении. Ее протяженность существенно уменьшается при увеличении давления, и это согласуется с экспериментальными данными.

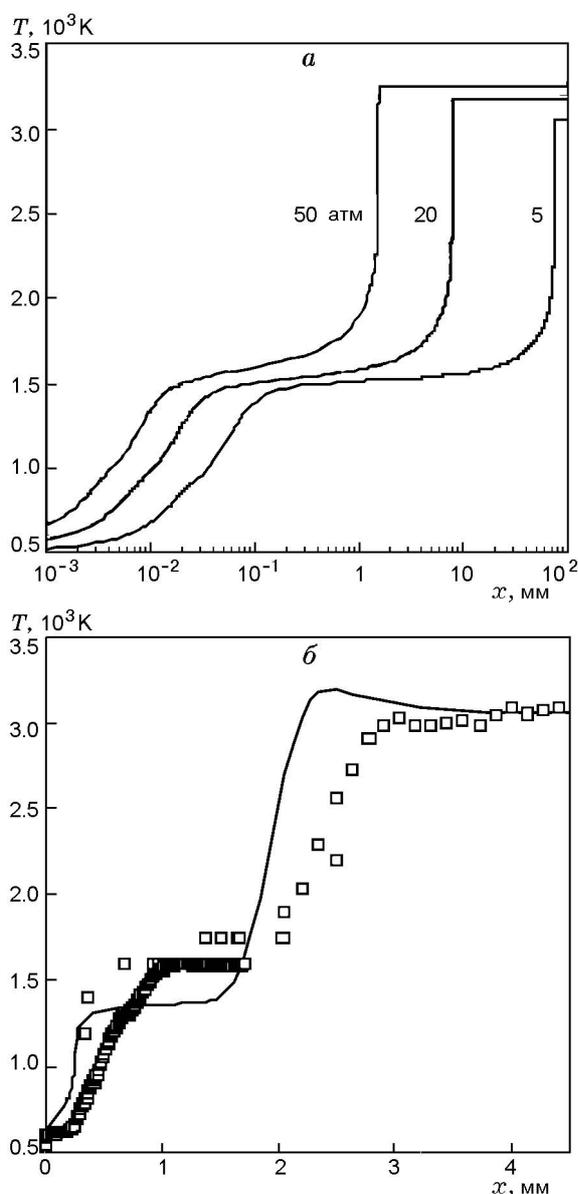


Рис. 7. Профили температуры:
a — расчетные для VTTN [46], *б* — расчетные и экспериментальные для горения RDX под действием лазерного излучения при $p = 1$ атм [2]

RDX демонстрирует интересную особенность. При горении под действием лазерного излучения при давлениях, близких к атмосферному, у RDX имеется темная зона, а при самоподдерживающемся горении она отсутствует. Модели воспроизводят эту особенность (рис. 7, *б*). Расчетная протяженность темной зоны и профиль температуры соответствуют экспериментальным данным [2, 3]. Согласно предсказаниям модели темная зона обусловлена уве-

личением скорости горения, вызванным добавочным потоком тепла от лазера. Действительно, расчетная протяженность темной зоны растет с увеличением потока тепла от лазера [30].

Для процессов в газовой фазе температура поверхности имеет смысл начального значения на профиле температуры, поэтому согласие расчетного и экспериментального значений обеспечивает еще одну проверку точности модели. Расчет адиабатической температуры пламени базируется на допущении о равновесности процессов; в то же время ее значение зависит от кинетического механизма. При этом кинетический механизм должен правильно предсказывать конечные значения концентраций реагентов. Таким образом, совпадение адиабатической температуры пламени с термодинамической равновесной в некоторой степени подтверждает кинетический механизм газовой фазы. Имеющиеся модельные расчеты температуры в общем неплохо согласуются с термодинамическими, за исключением GAP. Измеренная в эксперименте температура пламени GAP составляет ≈ 1100 K, в то время как термодинамическая равновесная равна ≈ 1400 K при нормальном давлении. Эта разница обусловлена, по-видимому, природой GAP. Он обогащен горючим, что приводит к образованию углеродистых остатков [45]. Наличие таких остатков свидетельствует о незавершенности процесса горения.

Псевдотоплива

Горение псевдотоплив качественно отличается от горения монотоплив; его характеристики не всегда интуитивно очевидны. Одна из главных причин этого отличия — иная химия горения, которая определяет пространственное распределение энерговыделения и потому воздействует на характеристики скорости горения. Состав псевдотоплив влияет на концентрации реагентов, генерируемых конденсированной фазой, что влечет за собой изменение реакций в газе вблизи поверхности и результирующего потока тепла из газовой фазы. Кроме того, состав топлива влияет на тепловыделение в конденсированной фазе. Указанные факторы определяют характеристики скорости горения. Моделирование с использованием детального кинетического механизма должно помочь решить большинство этих проблем. Сравнение расчетных характеристик псевдотоплив с экспериментальными данными также служит

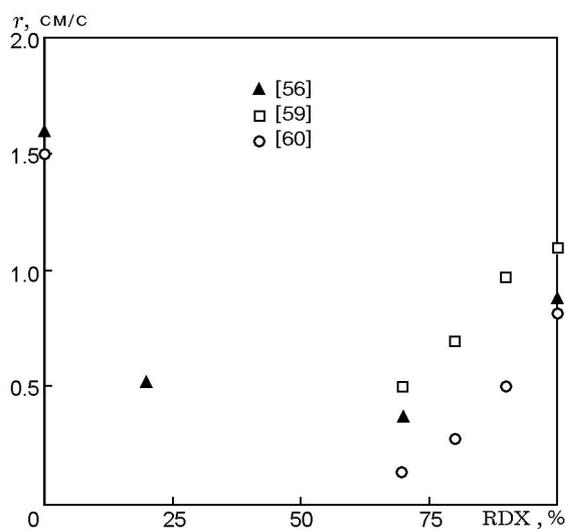


Рис. 8. Скорость горения псевдотоплив RDX/GAP при $p = 34$ атм в зависимости от соотношения компонентов. Сравнение экспериментальных данных [56] и результатов расчетов по моделям [59] и [60]

одним из тестов для проверки подхода и кинетического механизма модели.

Было проведено моделирование псевдотоплив, состоящих из различных компонентов при вариации их соотношения. В [59, 60] моделировали псевдотоплива RDX/GAP с соотношением компонентов 90/10, 80/20, 70/30. На рис. 8 представлены рассчитанные по двум моделям скорости горения как функции компонентного состава в сравнении с экспериментальными данными [56]. Интересно отметить, что скорости горения монотоплив RDX и GAP в отдельности намного превышают скорость горения их смеси. Несмотря на то, что скорости горения, рассчитанные по моделям [59] и [60], отличаются (вероятно, вследствие различий в кинетическом механизме газовой фазы и в способе описания конденсированной фазы), обе модели демонстрируют одинаковую тенденцию уменьшения скорости горения при увеличении содержания GAP в смеси в диапазоне $0 \div 30$ %. Эту тенденцию связывают с уменьшением потока тепла из газовой фазы, в которой возрастает концентрация инертных газов (N_2) за счет разложения GAP [59, 60]. Тепловыделение в конденсированной фазе с увеличением содержания GAP в смеси растет, но, по-видимому, недостаточно, чтобы скомпенсировать уменьшение теплового потока из газовой фазы. За-

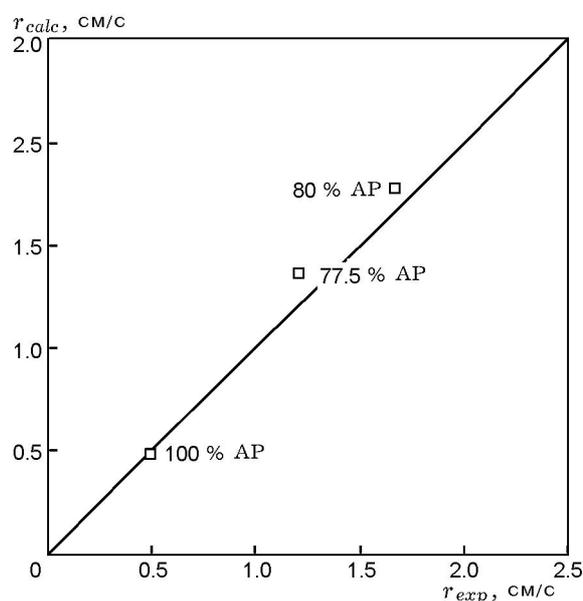


Рис. 9. Сравнение экспериментальных [93, 97] и расчетных [48, 63] значений скорости горения смесей AP/HTPB с массовым соотношением компонентов 100/0, 77.5/22.5 и 80/20 при $p = 34$ атм

метим, что использованный механизм газовой фазы не был специально разработан для системы RDX/GAP, но он все же позволяет правильно воспроизводить тенденции поведения скорости горения и зависимость скорости горения от соотношения RDX/GAP в топливе. Кроме того, при горении псевдотоплива RDX/GAP 80/20 под действием лазерного излучения при $p = 1$ атм имеется темная зона, и результаты расчетов по модели соответствуют этим экспериментальным данным [60].

В работе [63] моделировали горение псевдотоплива AP/HTPB и обнаружили тенденции, противоположные тем, что наблюдаются для псевдотоплива RDX/GAP. Модель [63] построена для предварительно перемешанной смеси AP и HTPB, что соответствует гомогенному активному связующему. Кинетический механизм основан на механизмах для AP/СТРВ [88] и монотоплива AP [87] и включал некоторые реакционные стадии из механизма GRI [86]. Результаты расчетов сравнивали с экспериментальными данными для двух смесей AP с HTPB. Размер частиц AP в экспериментах был достаточно мал (12 мкм), так что смесь близка к гомогенной. HTPB не способен к самостоятельному горению, монотопливо AP име-

ет умеренную скорость горения [93], а смесь AP с НТРВ горит с гораздо большей скоростью вследствие реализации условий, близких к стехиометрическим, и с более высокой температурой пламени [97]. Как видно на рис. 9, расчетное [63] поведение скорости горения в зависимости от соотношения AP/НТРВ соответствует экспериментальным данным [97]. Модель [63] предсказывает рост скорости горения вследствие увеличения потока тепла из газовой фазы к поверхности.

В [95] экспериментально исследовали горение псевдотопливных композиций следующего состава: 70 % RDX, 9 % GAP, 21 % BTTN. RDX был бимодальный и состоял из фракций размером 17 и 1.7 мкм, взятых в соотношении 70/30. Благодаря малому размеру частиц исследованные топлива моделировали однородную смесь. Введение BTTN в топливо потребовалось потому, что смесь RDX/GAP при горении образует твердые углеродистые остатки, которые препятствуют использованию лазерных методов диагностики пламени. Подробные экспериментальные результаты по структуре пламени представлены в [98]. Был разработан детальный кинетический механизм для RDX/GAP/BTTN, который включал 76 реагентов и 488 реакций [62]. Ни один из кинетических параметров не был изменен при переходе от расчетов для монотоплив-компонентов к расчетам для псевдотоплив-смесей.

Следует особо отметить, что расчеты были проведены без заранее известных значений скорости горения, так что результаты моделирования предсказывали скорость горения вслепую. На рис. 10 представлено сравнение расчетных скоростей горения с соответствующими экспериментальными данными [62], а также расчетные скорости горения для индивидуальных компонентов-монотоплив, составляющих смесь. Расчетные данные согласуются с экспериментальными в пределах 4 %, за исключением случая $p = 1$ атм. Скорость горения псевдотоплива меньше скорости горения составляющих, и модель оказалась способна воспроизвести эту особенность. Горение составляющих компонентов существенно различается по структуре пламени, по показателю степени в законе скорости горения ($\approx 0.4 \div 0.85$), по температурной чувствительности ($\approx 0.001 \div 0.01 \text{ K}^{-1}$). Несмотря на это, модель предсказывает для смеси разумные значения показателя в законе горения (0.8) и температурной чувстви-

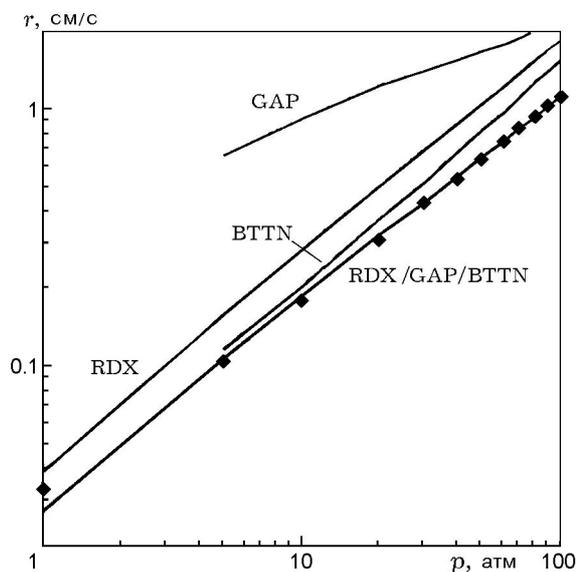


Рис. 10. Скорость горения псевдотоплива RDX/GAP/BTTN и его составляющих:

точки — эксперимент [95] для смешанного топлива RDX/GAP/BTTN, линии — расчет [62]; скорость горения псевдотоплива рассчитана вслепую, без согласования с экспериментальными данными

тельности ($0.0012 \div 0.0014 \text{ K}^{-1}$), которые сравнимы с экспериментальными данными [95].

Результаты моделирования как для монотоплив, так и для псевдотоплив весьма обнадеживающие. Кинетические механизмы выглядят непротиворечивыми, что позволяет предположить возможность построения механизма, содержащего реакции, которые представляют схемы реагирования нескольких различных соединений и соответствующих топливных смесей. Это может стать значительным шагом по направлению к тому, чтобы в будущем предсказывать скорость горения a priori. Хотя количественные результаты моделирования пока не всегда точны, моделирование обычно дает правильные тенденции, которые помогают лучше понять процесс горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее десятилетие достигнут большой прогресс в моделировании горения компонентов твердых топлив. Кинетические механизмы газовой фазы, по-видимому, хорошо описывают химию горения ряда монотоплив и псевдотоплив, хотя некоторые реакции нуждаются в дальнейшем уточнении. Несмотря на ограничения подходов, сегодняшнее состо-

яние моделирования выглядит многообещающим. Горение ряда монотоплив и псевдотоплив проанализировано начиная с элементарного уровня, и разработанные модели помогли лучше понять процесс горения в целом. Основное ограничение в моделировании горения твердых топлив сегодня — недостаточность знаний о путях и скоростях реакций в конденсированной фазе.

Представляется, что с помощью больших баз данных по моделям горения монотоплив можно обеспечить создание обобщенного механизма для моделирования псевдотоплив, состоящих из различных ингредиентов. В основе большинства обсуждаемых в данной работе моделей псевдотоплив лежат соответствующие модели монотоплив. Как было показано, для некоторых монотоплив уже созданы модели и их относительно легко можно распространить на однотипные по химизму ингредиенты.

Таким образом, в настоящее время при моделировании горения во главу угла поставлено достижение априорных предсказаний. Хотя такая перспектива весьма позитивна, серьезные ограничения привносит описание химизма конденсированной фазы. Различные упрощения, по-видимому, обуславливают то, что удается правильно рассчитать тенденции, но невозможно получить точные количественные результаты. Другое существенное ограничение моделей связано с предположением об одномерности структуры волны горения (пренебрежение распределением частиц по размерам и кривизной пламен). Поэтому моделирование пока еще не является инструментом предсказания, но и в его сегодняшнем состоянии результаты могут быть использованы в качестве полезного ориентира. Представляется, что уже в ближайшем будущем модели горения смогут приносить пользу при проектировании усовершенствованных топливных рецептур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beckstead M. W., Davidson J. E., Jing Q. A comparison of solid monopropellant combustion and modeling // AIAA 97-0586. 1997.
2. Davidson J. E., Beckstead M. W. Improvements to steady-state combustion modeling of cyclotrimethylenetrinitramine // J. Propulsion and Power. 1997. V. 13, N 3. P. 375–383.
3. Liao 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.
4. Zenin A. HMX and RDX: Combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // Ibid. P. 752–758.
5. 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.
6. Бекстед, Дерр, Прайс. Модель горения смешанного ТРТ, базирующаяся на нескольких типах пламени // Ракетная техника и космонавтика. 1970. Т. 8, № 12. С. 107–117.
7. Miller M. S. In search of an idealized model of homogeneous solid propellant combustion // Combust. Flame. 1982. V. 46. P. 51–73.
8. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов, В. П. Бобрышев. Новосибирск: Наука, 1985; см. также: Гусаченко Л. К., Зарко В. Е. Анализ современных моделей стационарного горения смешанных твердых топлив // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 6. С. 3–15.
9. Beckstead M. W., McCarty K. P. Calculated combustion characteristics of nitramine monopropellants // 13th JANNAF Combustion Meeting. 1976. V. 1. P. 57–68.
10. Knott G. M., Brewster M. Q., Jackson T. L. Simplified modeling of composite propellant combustion with finite Peclet number // 35th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. 1998.
11. Buckmaster J., Jackson T. L., Yao J. An elementary discussion of propellant flame geometry // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 541–552.
12. Kochevets S., Buckmaster J., Jackson T. L. Random propellant packs and the flames they support // AIAA 2000-3461. 2000. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.
13. Hegab A. et al. The burning of periodic sandwich propellants // AIAA 2000-3459. 2000. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.
14. Jackson T. L. et al. The burning of 3D random-pack heterogeneous propellants // AIAA 2001-3952. 2001. 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.
15. Knott G. M., Jackson T. L., Buckmaster J. Random packing of heterogeneous propellants // AIAA Journal. 2001. V. 39, N 4. P. 678–686.
16. Wang X., Jackson T. L., Massa L. Numerical simulation of heterogeneous propellant combustion by a level set method // J. Combust. Theory and Modeling. 2004. V. 8. P. 227–254.
17. Smooke M. D., Yetter R. A., Parr T. P., Hanson-Parr D. M. Modeling two-dimensional

- ammonium perchlorate diffusion flames // 36th JANNAF Combustion Meeting. 1999. CPIA Publ. V. I, N 691. P. 359–368.
18. **Cai W., Yang V. A.** Model of AP/HTPB composite propellant combustion // AIAA 2000-0311. 2000.
 19. **Felt S. A., Beckstead M. W.** A Model of the AP/HTPB diffusion flame // 39th JANNAF Combustion Meeting. 2003.
 20. **Massa L., Jackson T. L., Short M.** Numerical solution of three-dimensional heterogeneous solid propellants // J. Combust. Theory and Modeling. 2003. V. 7. P. 579–602.
 21. **Cor J. J., Branch M. R.** Structure and chemical kinetics of flames supported by solid propellant combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 704–716.
 22. **Miller J. A., Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Progr. in Energy and Combust. Sci. 1987. V. 15, N 4. P. 287–338.
 23. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Sandia Report SAND89-8009. Livermore, CA, Sept. 1989.
 24. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** A fortran program for modeling steady, laminar, one-dimensional, premixed flames // Sandia Report SAND85-8240. Livermore, CA, Aug. 1989.
 25. **Erikson W. W., Beckstead M. W.** Modeling unsteady monopropellant combustion with full chemical kinetics // AIAA 98-0804. 1998.
 26. **Erikson W. W., Beckstead M. W.** Modeling pressure and heat flux responses of nitramine monopropellants with detailed chemistry // AIAA 99-2498. 1999.
 27. **Yang V., Liao Y. C.** A Time-accurate analysis of RDX monopropellant combustion with detailed chemistry // 32nd JANNAF Combustion Meeting. 1995. CPIA Publ. N 631. V. I. P. 57–68.
 28. **Liao Y. C., Kim E. S., Yang V.** A comprehensive analysis of laser-induced ignition of RDX monopropellant // Combust. Flame. 2001. V. 13. P. 1680–1698.
 29. **Liao Y. C., Lyman J. L.** Modeling laser-induced ignition of nitramine propellants with condensed and gas-phase absorption // Combust. Sci. Technol. 2002: submitted.
 30. **Meredith K. V., Beckstead M. W.** Laser-induced ignition modeling of HMX // 39th JANNAF Combustion Meeting. 2003.
 31. **Meredith K. V., Beckstead M. W.** Fast-cookoff modeling of HMX // Ibid.
 32. **Miller M. S., Anderson W. R.** Energetic-material combustion modeling with elementary gas-phase reactions: a practical approach // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185) / V. Yang, T. B. Brill, Wu-Zhen Ren (Eds). Reston, VA: AIAA Inc., 2000. Ch. 2.12. P. 504–531.
 33. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Фомин В. М.** Расчет кинетики и установление механизма химических реакций в пламени перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 2. С. 61–70.
 34. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М.** Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 5. С. 54–64.
 35. **Зенин А. А.** Универсальная зависимость для тепловыделения в к-фазе и макрокинетика газа при горении баллистических порохов // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 4. С. 78–81.
 36. **Washburn E. B., Beckstead M. W., Gross M. L.** Condensed phase model for HMX decomposition // 38th JANNAF Combustion Meeting. 2002. CPIA Publ. N 712. V. I. P. 33–42.
 37. **Washburn E. B., Beckstead M. W.** Multiphase effects in the combustion of HMX and RDX // 39th JANNAF Combustion Meeting. 2003.
 38. **Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gatto J. L.** Development of gas-phase reaction mechanism for nitramine combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 683–697.
 39. **Prasad K., Yetter R. A., Smooke M. D.** An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 124. P. 35–82.
 40. **Homan B. E., Miller M. S., Vanderhoff J. A.** Absorption diagnostics and modeling investigations of RDX flame structure // Combust. Flame. 2000. V. 120. P. 301–317.
 41. **Davidson J. E., Beckstead M. W.** A three-phase model of HMX combustion // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1996. P. 1989–1996.
 42. **Prasad K., Yetter R. A., Smooke M. D.** An eigenvalue method for computing the burning rates of HMX propellants // Combust. Flame. 1998. V. 115. P. 406–416.
 43. **Kim E. S.** Modeling and simulation of laser-induced ignition of RDX monopropellant and steady-state combustion of HMX/GAP pseudo propellant: Ph. D. Thesis / The Pennsylvania State University. University Park, PA, 2000.
 44. **Davidson J. E., Beckstead M. W.** A mechanism and model for GAP combustion // 33rd JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. N 653. V. II. 1996. P. 91–100.
 45. **Puduppakkam K. V., Beckstead M. W.** Combustion modeling of glycidyl azide polymer with detailed kinetics // Combust. Sci. Technol. 2005. (accepted for publication).

46. **Puduppakkam K. V.** Modeling the steady-state combustion of solid propellant ingredients with detailed kinetics: Ph. D. Dissertation / Brigham Young University, 2003.
47. **Ермолин Н. Е.** Кинетические параметры формальных газофазных реакций для топлив на основе ПХА и полибутадиенового каучука // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 97–104.
48. **Jing Q., Beckstead M. W., Jeppson M. B.** Influence of AP solid phase decomposition on temperature profile and sensitivity // AIAA 98-0448. 1998.
49. **Liau Y.-C., Yang V., Lin M. C., Park J.** Analysis of ammonium dinitramide (ADN) combustion with detailed chemistry // 35th JANNAF Meeting. 1998.
50. **Heller C. A., Gordon A. S.** Structure of the gas phase combustion region of a solid double base propellant // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 773–777.
51. **Kubota N.** Determination of plateau burning effect of catalyzed double-base propellant // 17th Intern. Symp. on Combustion. 1979. P. 1435–1441.
52. **Kubota N., Sonobe T.** Combustion mechanism of azide polymer // Propellants, Explosives and Pyrotechnics. 1988. V. 13. P. 172–177.
53. **Trubert J. F., Duterque J., Lengellé G.** Study of the condensed phase degradation and combustion of glycidyl azide polymer // Energetic Materials: 30th Intern. Annu. Conf. of ICT, June 30 — July 2, 1999, Karlsruhe, Germany.
54. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Physics of GAP combustion // AIAA 2000-1032. 2000. 38th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit.
55. **Beckstead M. W.** Combustion mechanisms of composite solid propellants // 19th JANNAF Combustion Meeting. 1982. CPIA Publ. N 366. V. II. P. 93–100.
56. **Flanagan J. E., Woolery D. O., Kistner R. L., Beckstead M. W.** Combustion characteristics of GAP/RDX gumstocks // 24th JANNAF Combustion Meeting. 1987. CPIA Publ. V. 3, N 476. P. 29–38.
57. **Kubota N., Sonobe T.** Burning rate catalysis of azide/nitramine propellants // 23rd Intern. Symp. on Combustion. The Combustion Inst., 1990. P. 1331–1337.
58. **Tang C. J., Lee Y. J., Litzinger T. A.** The chemical and thermal processes of GAP/nitramine pseudo-propellants under CO₂ laser heating // 34th JANNAF Combustion Meeting. 1997. CPIA Publ. N 662. V. II. P. 491–504.
59. **Liau Y.-C., Yang V., Thynell S. T.** Modeling of RDX/GAP propellant combustion with detailed chemical kinetics // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185) / V. Yang, T. B. Brill, Wu-Zhen Ren (Eds). Reston, VA: AIAA Inc., 2000. Ch. 2.11. P. 477–500.
60. **Puduppakkam K. V., Beckstead M. W.** RDX/GAP pseudo-propellant combustion modeling // 38th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. N 712. V. I. 2002. P. 143–156.
61. **Kim E. S., Yang V., Liau Y.-C.** Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion // Combust. Flame. 2002. V. 131. P. 227–245.
62. **Puduppakkam K. V., Beckstead M. W.** Combustion modeling of RDX/GAP/BTTN pseudo-propellant // 39th JANNAF Combustion Meeting. 2003.
63. **Jeppson M. B., Beckstead M. W., Jing Q.** A kinetic model for the premixed combustion of a fine AP/HTPB composite propellant // AIAA 98-0447. 1998. AIAA 36th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit.
64. **Liau Y. C., Yang V.** On the existence of dark-zone temperature plateau in RDX monopropellant flame // AIAA Paper 97-0589. 1997.
65. **Brill T. B., Beckstead M. W., Flanagan J. E., et al.** Chemical speciation and dynamics in the surface combustion zone of energetic materials // J. Propulsion and Power. 2002. V. 18, N 4. P. 824–834.
66. **Liau Y.-C., Yang V., Lin M. C., Park J.** An improved model of ammonium dinitramide (ADN) combustion with detailed chemistry // 36th JANNAF Meeting. 1999.
67. **Roos B. D., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 82. Correlations of gaseous products with the composition of aliphatic nitrate esters // Combust. Flame. 2002. V. 128. P. 181–190.
68. **Hiyoshi R. I., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 83. Comparison of the pyrolysis of energetic materials in air versus argon // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2002. V. 27. P. 23–30.
69. **Chen J. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 50. Kinetics and mechanism of nitrate ester polymers at high heating rates by SMATCH/FTIR spectroscopy // Combust. Flame. 1991. V. 85. P. 479–488.
70. **Boggs T. L.** The thermal behavior of RDX and HMX // Fundamentals of Solid Propellant Combustion. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90) / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). New York: Amer. Inst. of Aeronaut. and Astronaut., 1984. P. 121–175.
71. **Lengellé G., Bizot A., Duterque J., Trubert J. F.** Steady-state burning of homogeneous propellants // Ibid. Ch. 7. P. 361–398.
72. **Fifer R. A.** Chemistry of nitrate ester and nitramine propellants // Ibid. Ch. 4. P. 177–219.
73. **Crawford B. L., Huggett C., McBrady J. J.** The mechanism of the burning of double-base propellants // J. Phys. and Colloid Chem. 1950. V. 54, N 6. P. 854–862.

74. **Wilfong R. E., Penner S. S., Daniels F.** An hypothesis for propellant burning // *Ibid.* P. 863–871.
75. **Farber M., Harris S. P., Srivastava R. D.** Mass spectrometric kinetic studies on several azido polymers // *Combust. Flame.* 1984. V. 55. P. 203–211.
76. **Goshgarian B. B.** The mechanism of nitramine and advanced propellant ingredient initial thermochemical decomposition // AFRPL-TR-82-040. Edwards Air Force Base, Edwards, California, 1982.
77. **Chen J. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 54. Kinetics and near-surface products of azide polymers AMMO, BAMO and GAP in simulated combustion // *Combust. Flame.* 1991. V. 87. P. 157–168.
78. **Dhar S. S., Singh H.** Burn rate and catalysis behavior of GAP based CMDB propellants // AIAA 95-2586. 1995. Joint Propulsion Conf.
79. **Lengelle G., Fourest B., Godon J. C., Guin C.** Condensed phase behavior and ablation rate of fuels for hybrid propulsion // AIAA 93-2413. 1993. 29th Joint Propulsion Conf.
80. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Shmakov A. G., Paletsky A. A.** GAP decomposition and combustion chemistry studied by molecular beam mass-spectrometry // AIAA 99-0596. 1999. 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit.
81. **Oyumi Y.** Thermal decomposition of azide polymers // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1992. V. 17. P. 226–231.
82. **Arisawa H., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 71. Structure-decomposition and kinetic relationships in flash of glycidyl azide polymer (GAP) // *Combust. Flame.* 1998. V. 112. P. 533–544.
83. **Haas Y., Eliahu Y. B., Welner S.** Infrared laser-induced decomposition of GAP // *Combust. Flame.* 1994. V. 96. P. 212–220.
84. **Tang C.-J., Lee Y., Litzinger T. A.** Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser-induced decomposition // *Combust. Flame.* 1999. V. 117. P. 244–256.
85. **Kimura E., Oyumi Y.** Effects of copolymerization ratio of BAMO/NMNO and catalyst on sensitivity and burning rate of HMX propellant // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1995. V. 20. P. 215–221.
86. **Frenklach M., Bowman T., Smith G., Gardiner B.** GRI-MECH 3.0 // Downloaded from http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
87. **Ермолин Н. Е.** Модель кинетики химических реакций в пламенах хлорной кислоты с аммиаком // *Физика горения и взрыва.* 1995. Т. 31, № 5. С. 58–69.
88. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Фомин В. М., Чернов А. А.** Исследование структуры пламен смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония и полибутадиенового каучука // *Физика горения и взрыва.* 1992. Т. 28, № 4. С. 59–65.
89. **Park J., Lin M. C.** A Mass Spectrometric study of the $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$ reaction // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101, N 14. P. 343–347.
90. **Frankel M. B., Grant L. R., Flanagan J. E.** Historical development of glycidyl azide polymer // *J. Propulsion and Power.* 1992. V. 8. P. 560–563.
91. **Flanagan J., Woolery D., Kistner R.** Fundamental studies of azide decomposition and combustion // AFRPL-TR-86-094. 1986.
92. **Kubota N., Sonobe T., Yamamoto A., Shimizu H.** Burning rate characteristics of GAP propellants // *Propulsion and Power.* 1990. V. 6. P. 686–689.
93. **Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., et al.** Burning rate of solid propellant ingredients. P. 1: Pressure and initial temperature effects // *J. Propulsion and Power.* 1999. V. 15, N 6. P. 740–747.
94. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power.* 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
95. **Parr T., Hanson-Parr D.** RDX/GAP/BTTN propellant flame studies // *Combust. Flame.* 2001. V. 127. P. 1895–1905.
96. **Heller C. A., Gordon A. S.** Structure of the gas phase combustion region of a solid double base propellant // *J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. P. 773–777.
97. **Foster R. L., Miller R. R.** The burn rate temperature sensitivity of aluminized and non-aluminized HTPB propellants // JANNAF Propulsion Meeting. 1980. CPIA Publ. N 315. V. IV. 1981. P. 667–693.
98. **Parr T., Hanson-Parr D.** BTTN Flame Structure // 38th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. V. I. Chemical Propulsion Information Agency, 712. 2002. P. 43–49.

Поступила в редакцию 31/V 2006 г.