

РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА В ГОРЯЩЕМ ОКТОГЕНЕ

А. А. Коптелов, Ю. М. Милёхин, Ю. Н. Баранец

Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Московская обл., Дзержинский, fcddt@monnet.ru

Расчетным путем определены температурные зависимости ряда физико-химических свойств октогена: удельной теплоемкости жидкой фазы, изменения энтальпии при нагреве конденсированной фазы до заданной температуры, теплоты парообразования, давления насыщенных паров, коэффициентов диффузии пара в среде низкомолекулярных газов. Полученные данные использованы для расчета количества тепла, необходимого для прогрева конденсированной фазы до температуры поверхности горения в диапазоне $560 \div 900$ К при различной глубине разложения. Приведен расчет теплоты реакции разложения октогена в условиях горения по известному составу продуктов реакции при давлении 1 бар. Представлены результаты экспериментального определения тепловых эффектов разложения октогена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По результатам расчетов и экспериментов сделано предположение о том, что при глубине разложения ≥ 0.6 тепловыделение в конденсированной фазе может обеспечить затраты тепла на прогрев и испарение октогена без теплоприхода из газовой фазы. Показано, что рассчитанные значения давления насыщенных паров октогена, более высокие по сравнению с представленными в литературных источниках, обеспечивают лучшее соответствие имеющимся экспериментальным данным по профилям концентрации паров октогена вблизи поверхности горения.

Ключевые слова: октоген, тепловой баланс, глубина разложения, конденсированная фаза, давление насыщенных паров.

ВВЕДЕНИЕ

Расчеты по опубликованным моделям горения октогена дают существенно различные оценки вклада реакций в конденсированной и газовой фазах. Одним из критериев адекватности любой модели горения реально протекающим процессам является выполнение закона сохранения энергии (теплого баланса). Для расчета теплового баланса необходимо располагать данными о температурной зависимости ряда термодинамических параметров и характеристик тепло- и массопереноса в горящем веществе. Многие из этих свойств (в частности, свойства жидкого октогена) принципиально не могут быть определены в лабораторном эксперименте. В ряде моделей даже при наличии экспериментальных или расчетных данных термодинамические параметры (например, теплоту парообразования) считают постоянными, что приводит к ошибке в десятки процентов в оценке тепловыделения в конденсированной фазе. Нередко составляющие теплового баланса находят из обработки результатов опытов по горению. В этом случае, однако, найденные величины не являются истинными характеристиками материала (или не характеризуют реальный процесс), их значения существенно за-

висят от интерпретации авторами результатов собственных опытов по горению и от их представлений о модели горения. Один из путей определения отсутствующих температурных зависимостей термодинамических и переносных характеристик горящего материала — их расчет с использованием полуэмпирических и эмпирических методов. В применении к октогену расчет некоторых термодинамических параметров ранее был выполнен в работе [1], однако полученные ее автором данные нуждаются в существенном уточнении. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка расчета ряда характеристик октогена, необходимых для анализа теплового баланса в конденсированной фазе и оценки массового уноса неразложившегося вещества с поверхности горения.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Сведения о применяемых методах расчета и найденные значения базовых характеристик октогена (критическое давление p_{cr} , критическая температура T_{cr} , нормальная температура кипения T_b) приведены в табл. 1 в сравнении с данными работы [1]. Нами выбраны наиболее надежные из расчетных методов, представленных в работах [2, 3], хорошо зарекомен-

Таблица 1

Методы расчета и базовые термодинамические параметры октогена

Параметр	Автор метода расчета	Источник	Значение параметра	
			настоящая работа	работа [1]
Критическое давление p_{cr} , бар	Ридель Лидерсен	[2, с. 134] [3, с. 19]	26.1	29.7
Критическая температура T_{cr} , К (°C)	Ридель Воулес	[2, с. 132] [2, с. 133]	906 (633)	927 (654)
Температура кипения T_b при $p = 1$ бар, К (°C)	Лидерсен	[3, с. 19]	704 (431)	744 (471)
Теплота парообразования $\Delta H_{v,b}$ при T_b , ккал/моль (кДж/кг)	Ридель, Чен Джиакалоне Питцер Прокопио	[3, с. 191] [3, с. 191] [3, с. 185] [3, с. 192]	20.3 (287)	24.75 (350)
Теплота парообразования $\Delta H_v(T)$	Ватсон	[3, с. 193]	Табл. 2	—
Давление насыщенных паров над жидким октогеном $p_s(T)$	Ридель	[3, с. 174]	Табл. 2, рис. 3	Табл. 8
Удельная теплоемкость жидкого октогена $c_{p,l}(T)$	Роулинсон — Бонди	[3, с. 150]	Табл. 2, рис. 1	—
Идеально-газовая удельная теплоемкость $c_{p,g}(T)$	Рихани — Дорэсвейми	[3, с. 207]	Табл. 2	—
Температурная зависимость коэффициента диффузии пара октогена в газовой среде $D_{s,g}(T, p)$	Фуллер, Шлеттер, Гиддингс	[3, с. 475]	Табл. 2	—

довавшие себя при определении характеристик материалов различного химического строения. Предельные относительные погрешности расчета p_{cr} и T_{cr} оцениваются соответственно в 10 и 7 %. Мы не приводим здесь расчетных формул, отсылая читателя к указанным в табл. 1 страницам работ [2, 3].

В связи с тем, что в работах [2] и [3] используются разные единицы измерения давления и энергии, нами при расчетах принято: 1 атм (физ.) \approx 1 бар = 0.1 МПа; 1 кал = 4.1840 Дж.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКТОГЕНА. ТЕПЛОВЫЙ БАЛАНС

Зависимость удельной теплоемкости октогена в твердой и жидкой фазах от температуры представлена на рис. 1. Результаты экспериментального определения теплоемкости $c_{p,s}$ твердого октогена приведены в [4, v. 7; 5; 6]. Во всех этих работах зависимости $c_{p,s}(T)$ получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при этом эксперимен-

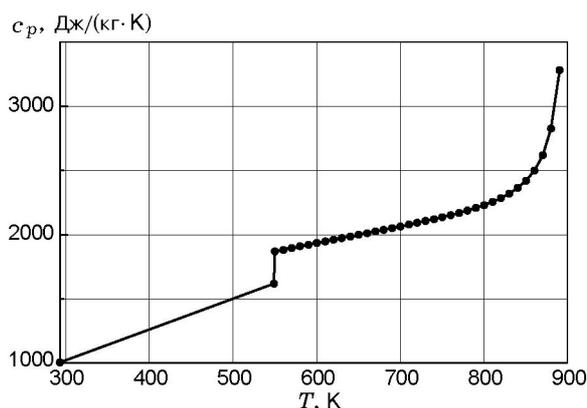


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости октогена от температуры:

при $T \leq T_m$ — линейная аппроксимация экспериментальных данных соотношением (1), при $T > T_m$ — расчет

тальные ошибки не оцениваются. Наш опыт работы свидетельствует о том, что типичная предельная относительная погрешность измерений при использовании метода ДСК состав-

Таблица 2

Расчетные термодинамические характеристики октогена при различных температурах и коэффициенты диффузии его паров при давлении p_0

T , К	$c_{p,g}$, Дж/(кг·К)	$c_{p,l}$, Дж/(кг·К)	ΔH_h , Дж/г	ΔH_v , Дж/г	p_s , бар	p_0 , бар	$D_{s,g}$, 10^{-4} м ² /с
560	1506	1882	356	390	0.014	0.009	20.5
580	1537	1909	394	374	0.030	0.021	9.32
600	1567	1935	423	359	0.060	0.046	4.47
620	1596	1961	471	345	0.114	0.097	2.26
640	1624	1986	511	331	0.204	0.194	1.19
660	1651	2012	551	317	0.350	0.373	0.653
680	1676	2038	591	303	0.575	0.69	0.372
700	1701	2064	632	290	0.911	1.23	0.219
720	1724	2092	674	277	1.39	2.13	0.133
740	1747	2121	716	264	2.07	3.58	0.083
760	1769	2152	759	250	3.00	5.85	0.053
780	1789	2188	802	236	4.24	9.31	0.035
800	1809	2230	846	222	5.87	14.5	0.024
820	1828	2285	891	206	7.99	22.1	0.018
840	1846	2364	938	188	10.7	33.0	0.011
860	1864	2500	986	167	14.2	48.3	0.008
880	1880	2827	1039	138	18.6	69.5	0.006
900	1896	5180	1112	83.6	24.1	98.5	0.004

ляет около 5 %. Наиболее достоверными и полными мы считаем данные работы [6], в которой определена теплоемкость β - и δ -фаз чистого октогена (количество основной примеси — гексогена — не более 0.1 %) в диапазоне температур $T = 293 \div 486$ К, дано сравнение зависимостей $c_{p,s}(T)$ для монокристалла, порошка и частично протестированных образцов. Из работы [6] следует практическая независимость (в пределах вероятной погрешности измерений) теплоемкости твердого октогена от типа кристаллической модификации. Обобщение данных работы [6] приводит к следующей зависимости $c_{p,s}(T)$ в диапазоне $T = 293 \div 486$ К:

$$c_{p,s}(T) = 300 + 2.4T \quad [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]. \quad (1)$$

При $T > 486$ К прямые измерения невозможны из-за термического разложения образцов. В дальнейших расчетах мы полагали, что линейная зависимость (1) справедлива также и в диапазоне от 486 К до точки плавления. Отметим, что разложение октогена не позволяет

определить истинную температуру его плавления T_m ; существующие оценки лежат в пределах $548 \div 559$ К. Далее мы принимали $T_m = 553$ К.

Расчетная зависимость теплоемкости жидкости от температуры $c_{p,l}(T)$ при $T > T_m$ представлена на рис. 1; относительная погрешность расчета теплоемкости жидкостей по методу Роулинсона — Бонди, как правило, не превышает $5 \div 10$ %. Для удобства использования эти же данные представлены в табличном виде (табл. 2) вместе с результатами расчета идеально-газовой теплоемкости $c_{p,g}(T)$, являющимися опорными для определения $c_{p,l}(T)$. Приведенные в работе [7] (см. рис. 3 этой работы) более низкие значения для жидкого октогена по сравнению с твердой фазой, очевидно, ошибочны; для большинства материалов в точке плавления теплоемкость скачком возрастает. В табл. 2 включены также расчетные значения изменения энтальпии октогена при его нагревании от $T_0 = 293$ К до

температуры T :

$$\Delta H_h(T) = \int_{293}^T c_p(\theta) d\theta.$$

В табл. 2 представлены также расчетные температурные зависимости теплоты парообразования $\Delta H_v(T)$, давления насыщенных паров $p_s(T)$ и коэффициента диффузии паров октогена в газовой среде $D_{s,g}(T, p)$ при указанных давлениях p , равных давлению p_0 в камере сгорания.

Для расчета зависимости $\Delta H_v(T)$ в диапазоне температур от T_m до T_{cr} необходимо знать опорные значения теплоты парообразования при двух различных температурах; нами для этого выбраны температуры T_m и T_b . Значение $\Delta H_v(T_b)$, приведенное в табл. 1, полностью определяется параметрами T_{cr} , p_{cr} и T_b . Значительно сложнее обстоит дело с определением $\Delta H_v(T_m)$. В связи с невозможностью измерения теплоты испарения жидкого октогена величину $\Delta H_v(T_m)$ рассчитывают из уравнения

$$\Delta H_v(T_m) = \Delta H_{sub}(T_m) + \Delta H_m, \quad (2)$$

где ΔH_{sub} — теплота сублимации, ΔH_m — теплота плавления.

Равенство (2) справедливо в точке плавления (точнее — в тройной точке). Однако наивысшая температура, при которой можно проводить надежные измерения давления паров над твердым октогеном, не осложненные выделением газообразных продуктов разложения, ниже температуры его плавления на несколько десятков градусов. В то же время при подходе к точке плавления со стороны низких температур в кристаллических телах возможны превращения, обусловленные аморфизацией [3]; наклон зависимости давления паров над твердым веществом от обратной температуры (по которому определяют ΔH_{sub}) может существенно изменяться с ростом температуры. Поэтому применительно к октогену равенство (2) можно рассматривать как приближенное.

Известны две крайние оценки теплоты плавления октогена непрямыми методами: из диаграммы плавкости системы гексоген — октоген найдено $\Delta H_m = 16.7$ ккал/моль (≈ 235.9 Дж/г) [1]; из опытов по растворимости октогена в ацетоне получено 6.45 ккал/моль (≈ 91 Дж/г) [8]. Здесь мы не будем останавливаться на анализе этих данных. В работе

[9] приведено значение $\Delta H_m \approx 6.22$ ккал/моль (≈ 88 Дж/г), полученное методом дифференциального термического анализа (ДТА), однако из представленной в [9] термограммы видно, что пики плавления и разложения не разделены, плавление далеко от завершения и действительное значение ΔH_m больше измеренного. В работе [10] использовано значение $\Delta H_m = 11.0$ ккал/моль без указания источника его получения. Еще один способ определения теплоты плавления основан на предположении приблизительно одинаковых отношений $\varepsilon = \Delta H_m/T_m$ для веществ, подобных по строению и химическим свойствам. Для гексогена по данным работы [8] имеем $T_m = 478.5$ К, $\Delta H_m \approx 8.51$ ккал/моль, $\varepsilon \approx 0.0178$ ккал/(моль · К), откуда для октогена с $T_m = 553$ К получаем оценку $\Delta H_m \approx 9.84$ ккал/моль (≈ 139 Дж/г). Большой разброс приведенных значений теплоты плавления октогена свидетельствует о необходимости ее дальнейшего экспериментального уточнения. Важнейшее значение этой характеристики состоит в том, что она определяет начальный (в точке плавления) наклон кривой давления насыщенных паров над жидким октогеном (см. рис. 2). В дальнейших расчетах мы используем для теплоты плавления часто встречающееся в литературе значение $\Delta H_m = 8.34$ ккал/моль (≈ 118 Дж/г).

Некоторые из опубликованных значений теплоты сублимации твердого октогена приведены в табл. 3 с указанием температурного интервала их измерений. В связи с неоднозначностью оценок ΔH_m и ΔH_{sub} в расчетах зависимости $\Delta H_v(T)$ принято значение теплоты испарения жидкого октогена в точке плавления $\Delta H_v(T_m) = 28.0$ ккал/моль (≈ 396 Дж/г), что соответствует оценке авторов работы [11] и близко к значению $\Delta H_v(T) = 27.7$ ккал/моль, использованному в работе [10]. Как видно из табл. 2, расчетная теплота испарения существенно уменьшается с ростом температуры; отношение значений ΔH_v при температурах кипения и плавления равно 0.725 .

Зависимости давления пара над твердым октогеном (линейная экстраполяция из области низких температур) и над жидким октогеном вблизи точки плавления показаны на рис. 2. В идеале линии справа и слева от T_m должны сходиться в одну точку, а их наклон при переходе в жидкую фазу должен уменьшаться на величину, пропорциональную ΔH_m . Однако, как видно из рисунка, значения давлений паров над

Таблица 3

Теплота сублимации октогена по данным разных авторов

Номер*	ΔH_{sub} , ккал/моль	Способ определения $p_s(T)$	Диапазон температур, К	Кристаллическая фаза	Источник
1	38.5 ± 0.1	Метод Кнудсена	$415.0 \div 479.4$	Не указана	[4, v. 9]
2	41.9	Метод Ленгмюра	$371.7 \div 401.6$	β	[4, v. 9]
3	38.0 ± 1.59	Метод Кнудсена	$461.2 \div 486.2$	δ	[12]
4	39.3 ± 1.44	Метод Кнудсена	$461.2 \div 486.2$	δ	[12]
5	41.9	Метод Ленгмюра	$370.8 \div 402.4$	β	[12]
—	44.3	Не указан	Не указан	Не указана	[1]

Примечание. *Номера строк соответствуют номерам прямых на рис. 2. Указаны методы определения зависимостей давления паров от температуры, по которым рассчитаны значения ΔH_{sub} .

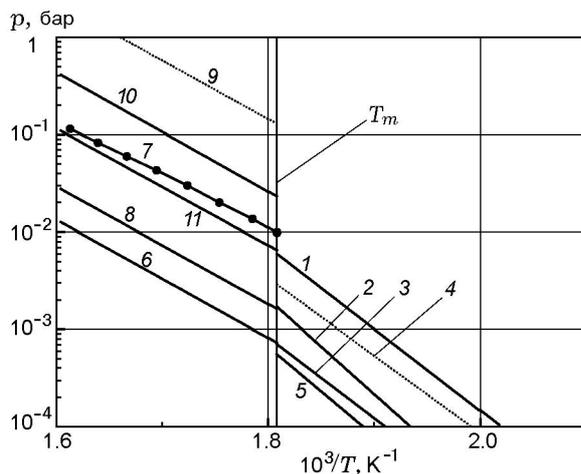


Рис. 2. Зависимости давления насыщенных паров октогена от температуры над твердой (1–5) и жидкой (6–9) фазами вблизи точки плавления T_m :

источники информации и характеристики прямых 1–5 см. в табл. 3, прямая 4 соответствует нижней границе доверительного интервала для ΔH_{sub} , приведенного в третьей строке табл. 3; давление над жидким октогеном: 6 — данные [10] (строка 6 табл. 8), 7 — наши расчетные данные, 8 — данные работы [1] (номинальные значения p_s , строка 4 табл. 8), 9 — данные [1], расчет p_s при значении показателя степени в предэкспоненте, соответствующим верхней границе доверительного интервала (строка 4 табл. 8), 10 и 11 — продолжения зависимостей $T_s(p_0)$, представленных соответственно прямыми 1 и 2 на рис. 3

твердым октогеном при температуре T_m , рассчитанные по уравнениям $p_s(T)$, представленным разными авторами, различаются на порядок. Еще значительнее отличаются температурные зависимости давления насыщенного

пара над жидким октогеном, предложенные в разных работах. Необходимо также заметить, что для любых твердых веществ, как правило, экстраполированные значения давления в точке плавления тем ниже, чем более отдален от этой точки интервал температур, в котором проводятся измерения p_s .

Для теплоты перехода $\beta \rightarrow \delta$ далее принято $\Delta H_{\beta\delta} = 32$ Дж/г (близкие значения приведены в других работах — 33.2 Дж/г [11], 31.4 Дж/г [5]).

Прежде чем приступить к расчету теплового баланса в конденсированной фазе октогена, сделаем одно замечание относительно притока тепла из газовой фазы. Граничное условие на поверхности горения в рамках одномерной сопряженной задачи теплообмена [13] при фазовом превращении (парообразовании) можно приближенно записать в виде

$$\lambda_{cond} \frac{dT_{cond}}{dx} \approx \lambda_g \frac{dT_g}{dx} + \Delta q_r - (1 - \eta)m\Delta H_v, \quad (3)$$

где λ_{cond} и λ_g — теплопроводность конденсированной и газовой фаз; T_{cond} и T_g — температуры этих фаз; x — координата; Δq_r — разность радиационных потоков из газа на границу и из конденсированной фазы в окружающую среду; m — массовая скорость горения, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; η — глубина разложения (массовая доля вещества, участвующая в химической реакции в конденсированной фазе).

При достаточно высоких затратах тепла на испарение поток тепла в конденсированную фазу (левая часть формулы (3)) может

Таблица 4

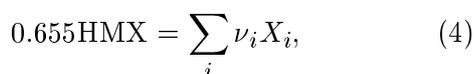
Исходные данные для расчета теплоты реакции (4) по формулам (5) и (6)

i	Газ	ν_i	$\Delta H_{f,i}$ (298 K), ккал/моль	$\nu_i \Delta H_i$ (600 K), ккал/моль	$\nu_i \Delta H_i$ (700 K), ккал/моль	$\nu_i \Delta H_i$ (800 K), ккал/моль
1	NO	1.817	+21.57	43.163	44.550	45.943
2	H ₂ O	1.103	-57.966	-61.167	-60.176	-59.186
3	CO	0.919	-26.416	-22.312	-21.628	-20.943
4	HCN	0.905	+32.30	31.879	32.875	33.872
5	H ₂	0.757	0	1.598	2.131	2.664
6	N ₂ O	0.508	+19.61	11.575	12.187	12.799
7	N ₂	0.421	0	0.895	1.205	1.514
8	NO ₂	0.309	+7.93	3.382	3.740	4.097
9	CO ₂	0.240	-94.051	-21.832	-21.548	-21.264
10	CH ₂ O	0.298	-28.0	-7.451	-7.080	-6.708
Сумма				-20.270	-13.744	-7.212

стать очень небольшим или даже равным нулю. Аналогичные соображения высказаны в работе [14].

Заметим, что при испарении с поверхности резкое изменение производной dT_g/dx может происходить на расстояниях от поверхности, сравнимых с пространственным разрешением термопарных датчиков, поэтому, оценивая тепловые потоки в конденсированную фазу по измеренным градиентам в газовой фазе (как это делают, например, авторы работы [15]), можно допустить большую ошибку.

Авторы работ [7, 16, 17], используя метод молекулярно-пучковой масс-спектропии, не только первыми экспериментально установили наличие паров октогена в приповерхностном слое и оценили их массовую долю, но и получили распределение этих паров вдоль нормали к горячей поверхности октогена и композиции октоген — глицидилазидный полимер (ГАП). В работе [7] на основе газового анализа в приповерхностном слое предложена реакция разложения октогена (НМХ) при атмосферном давлении (глубина разложения $\eta = 0.655$). Та часть этой реакции, в которой теплота выделяется, может быть записана в следующем виде:



где X_i и ν_i — газообразные продукты реакции и стехиометрические коэффициенты, взятые из работы [7] и представленные в табл. 4.

Пользуясь рассчитанными нами зависимостями $\Delta H_h(T)$ и $\Delta H_v(T)$, а также принятыми значениями ΔH_m и $\Delta H_{\beta\delta}$, определим тепловой эффект этой реакции ΔH_R (в расчете на моль октогена) для нескольких температур T по формуле

$$\Delta H_R = \frac{\sum_i \nu_i \Delta H_i(T)}{0.655} - [\Delta H_f^*(298 \text{ K}) + \Delta H_h(T) + \Delta H_m + \Delta H_{\beta\delta}], \quad (5)$$

где

$$\Delta H_i(T) = \Delta H_{f,i}(298 \text{ K}) + [H_i(T) - H_i(298 \text{ K})]. \quad (6)$$

Стандартную теплоту образования каждого из продуктов реакции $\Delta H_{f,i}$ (298 K) и разности энтальпий в квадратных скобках формулы (6) находили по справочнику [18]. Рассчитанные значения $\nu_i \Delta H_i(T)$ при $T = 600, 700$ и 800 K даны в табл. 4. В литературе нет единого мнения о величине стандартной теплоты образования октогена ΔH_f^* . Приводятся следующие ее значения: 17.93 ккал/моль [4, v. 7]; 21.01 ккал/моль [7]; 20.98 ккал/моль [19]; 17.9 ккал/моль [20]. Мы, как и в [7], использовали значение 21.01 ккал/моль. Значения теплоты реакции ΔH_R , рассчитанные с

Таблица 5
Теплота реакции (4) ΔH_R
при различных температурах и количество тепла,
выделенного (Q_{rel}) и поглощенного (Q_{abs})
в конденсированной фазе октогена при $T_0 = 293$ К

T, К	ΔH_R		Q_{rel} , Дж/г	Q_{abs} , Дж/г
	ккал/моль	Дж/г		
600	-82.48	-1 165	-763	706
700	-96.79	-1 365	-894	872
800	-102.54	-1 448	-949	1 073

использованием этой величины ΔH_f^* , приведены в табл. 5, где представлены также значения тепловыделения (Q_{rel}) и теплопоглощения (Q_{abs}) в конденсированной фазе, найденные из соотношений

$$Q_{rel} = \eta \Delta H_R, \quad (7)$$

$$Q_{abs} = (1 - \eta) \Delta H_v + \Delta H_h + \Delta H_m + \Delta H_{\beta\delta}.$$

Из данных табл. 5 видно, что при температурах поверхности горения 600 и 700 К реакция (4) обеспечивает все тепловые затраты в конденсированной фазе. В случае реализации такой же реакции при температуре 800 К выделенного тепла для прогрева до температуры поверхности и испарения заданной массовой доли октогена недостаточно.

Оценим теперь, каким должен быть тепловой эффект химической реакции в конденса-

рованной фазе ΔH_{chem} для того, чтобы обеспечить ее прогрев от $T_0 = 293$ К до температур поверхности горения $T_s = 560 \div 900$ К при различных значениях глубины разложения η (без учета притока тепла из газовой фазы). Расчет выполняем по формуле

$$\Delta H_{chem} = \frac{1}{\eta} [\Delta H_h + (1 - \eta) \Delta H_v + \Delta H_m + \Delta H_{\beta\delta}]. \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 6.

Из сравнения данных табл. 6 и 5 видно хорошее совпадение необходимого теплового эффекта разложения октогена в конденсированной фазе и теплоты реакции (4) при температурах поверхности горения 600 ÷ 700 К, т. е. практически во всем диапазоне значений T_s при $p_0 = 1$ бар, приводимых в литературных источниках (этот вывод справедлив и для предельно низкой оценки $T_s = 585$ К в работе [15]). Результаты расчета теплового баланса без притока тепла из газовой фазы не совпадают с данными работы [15], где этот приток оценивается в 148 кал/г (≈ 619 Дж/г), что составляет около 88 % всего количества тепла, необходимого для прогрева октогена до 600 К и испарения его массовой доли $1 - \eta = 0.345$ (см. табл. 5).

Отметим, однако, что результаты расчетов по реакции (4) отражают реальность только в том случае, если массовая доля зарегистрированных в работе [7] газов (см. табл. 4) составляет подавляющую часть от общей мас-

Таблица 6
Тепловой эффект химической реакции, необходимый для нагревания
конденсированной фазы октогена от 293 К до температуры T_s при различных значениях η

T_s , К	$-\Delta H_{chem}$, Дж/г при η							
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.655	0.8	1.0
560	4 090	2 597	1 850	1 402	1 103	998	730	506
600	4 301	2 748	1 971	1 505	1 194	1 078	806	573
650	4 699	3 024	2 187	1 685	1 350	1 210	932	681
700	5 070	3 284	2 390	1 854	1 497	1 347	1 050	782
750	5 464	3 557	2 604	2 031	1 650	1 490	1 173	887
800	5 869	3 838	2 823	2 214	1 808	1 638	1 300	996
850	6 272	4 122	3 047	2 402	1 972	1 791	1 434	1 112
900	6 644	4 402	3 280	2 608	2 159	1 970	1 598	1 262

сы газов, выделяющихся при горении (конечно, за исключением паров октогена). К сожалению, этот факт совсем не очевиден. Рассмотрим в этой связи результаты анализа приповерхностного состава газов — продуктов горения композиции октоген — ГАП при давлении 10 бар [16, 17]. Общая формула полимера $C_{60}H_{104}N_{54}O_{21}$. В исследуемых образцах топлива массовые доли октогена и ГАП составляли соответственно 80 и 20 %. Состав газов, зарегистрированных в работе [16], тот же, что и в табл. 4; отличия лишь количественные. Авторами сделан вывод о наличии в приповерхностном слое паров октогена, массовая доля которых оценена в 70 % от общего количества зарегистрированных газов. Таким образом, в расчете на 1 кг топлива в химической реакции с выделением тепла в конденсированной фазе предположительно участвуют 200 г ГАП и 100 г октогена. При этом должно образоваться 300 г продуктов реакции. Сравнение рассчитанных нами по данным работы [16] массовых долей химических элементов в зарегистрированных газах — продуктах реакции (исключая предполагаемые пары октогена) с их массовыми долями в октогене, ГАП и топливе октоген — ГАП (80 : 20 массовых частей) приведено в табл. 7. Как видно из таблицы, количественное содержание элементов в зарегистрированных продуктах и в топливе отличается очень сильно (углерода в топливе в 1.76 раза больше, чем в продуктах, кислорода в 1.71 раза меньше). Если считать, например, концентрацию кислородсодержащих соединений в продуктах представительной, то по данным табл. 7 можно сделать следующие, вытекающие один из другого выводы: (1) в работе [16] вообще не зарегистрированы неизвестные вещества, масса которых практически равна массе идентифицированных

веществ, (2) массовое содержание паров октогена в приповерхностном слое завышено, как минимум, в два раза. На обнаружение неидентифицированных пиков 39, 41, 42, 43 указывают сами авторы работы [16]. Соотношение молярных долей химических элементов в обнаруженных продуктах реакции $C : H : N : O = 1 : 2.16 : 1.91 : 1.98$, что характерно для продуктов разложения чистого октогена (отметим, что в работе [7] близкое стехиометрическое соотношение, по существу, послужило свидетельством того, что зарегистрированные газы составляют основную долю продуктов вблизи поверхности горения октогена). Отметим также, что необходимая для прогрева и испарения 70 % октогена теплота экзотермической химической реакции при температуре поверхности горения (638 К [16]) должна быть очень высокой — порядка -3000 Дж/г (см. табл. 6), что по абсолютной величине равно примерно половине максимальной оценки теплоты взрыва октогена (≈ -6200 Дж/г при 298 К, вода — пар). При этом основная часть тепла должна выделяться при разложении ГАП с образованием газообразных продуктов с большой (по модулю) отрицательной теплотой образования (например, алканов), что маловероятно. Таким образом, анализ данных работ [16, 17] свидетельствует о том, что безусловно необходимый и ценный метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии нуждается в дальнейшем совершенствовании в части обнаружения и идентификации газообразных продуктов вблизи поверхности горения.

Представляет интерес сравнение данных табл. 6 с результатами определения тепловых эффектов термического разложения октогена (ΔH_d) методами термического анализа. В наших экспериментах, выполненных с использованием метода ДСК, при атмосферном давлении получено значение $\Delta H_d = -1960 \pm 80$ Дж/г. Условия проведения опытов: ДСК модели ДСМ-2, проток азота, скорость нагрева $b = 6$ и 12 К/мин, исходная масса образцов $1 \div 2$ мг. Образцы упаковывали в алюминиевую фольгу и запрессовывали в алюминиевый тигель с крышечкой общей массой ≈ 70 мг. В крышке проделывали отверстия для выхода газов. Максимум пика тепловыделения при $b = 0.1$ К/мин соответствовал $T \approx 553$ К. В работе [21] при исследовании самовоспламенения микрообразцов октогена получено значение $\Delta H_d = -2090$ Дж/г. В работе [4, в. 7] мето-

Таблица 7
Химические элементы,
зарегистрированные вблизи поверхности
горения веществ при $p_0 = 10$ бар

Исследуемое вещество	Массовая доля элементов			
	С	Н	N	O
Октоген	0.1622	0.0270	0.3784	0.4324
ГАП	0.3757	0.0543	0.3946	0.1754
Топливо	0.3046	0.0452	0.3892	0.2610
Продукты	0.1732	0.0366	0.3436	0.4466

дом ДТА найдено, что $\Delta H_d = -2340$ Дж/г (условия проведения опытов не указаны). Минимальное значение тепловыделения ($\Delta H_d = -1700$ Дж/г) приведено в работе [9]; данные получены методом ДТА при $b = 16$ К/мин. Все указанные тепловые эффекты определяли при атмосферном давлении. Как видно из табл. 6, величины необходимой теплоты реакции в конденсированной фазе при $\eta \geq 0.6$ и $T \leq 900$ К вполне сопоставимы с тепловыми эффектами разложения, полученными методами термического анализа при относительно низких температурах.

Уравнения предполагаемых реакций, протекающих в приборах термического анализа при низких температурах и скоростях нагрева, записать невозможно, так как в литературных источниках отсутствует состав продуктов термического разложения, который бы суммарно удовлетворял требованию такого же соотношения химических элементов (углерода, водорода, азота и кислорода), что и в октогене.

При повышенных давлениях тепловой эффект в конденсированной фазе может быть значительно выше по сравнению с тепловыделением в реакции (4) и по сравнению с данными, полученными методом термического анализа при атмосферном давлении. Это подтверждается предварительными результатами наших экспериментов по термическому разложению октогена в герметичных тиглях высокого давления из нержавеющей стали. Опыты проводили на приборе ДСК типа «Diamond» при скорости нагрева 1 К/мин с образцами массой ≈ 1 мг. При этом получено значение теплового эффекта $\Delta H_d = -4400 \pm 300$ Дж/г. Разложение протекало в диапазоне температур тигля $535 \div 542$ К, температура максимума пика тепловыделения — около 539 К. Судя по форме пика, на его переднем фронте происходит плавление образца (в ДСК измеряется температура поверхности тигля; при очень высоких уровнях тепловыделения в образце и отношении теплоемкостей тигля и образца 300 : 1 образец может быть значительно перегрет относительно тигля). В отличие от опытов при атмосферном давлении, при разложении октогена в герметичных тиглях образуется «коксовый остаток» черного цвета (исследование подобного остатка проведено в работе [22]). Давление в тигле не может быть измерено. Его максимально возможное значение можно получить, используя оценку удельного объема продуктов реак-

ции (V_{pr}) при взрыве октогена. По данным [20] $V_{pr} = 782$ л/кг (при 298 К). Тогда давление в тигле объемом 30 мкл при $T = 542$ К не должно превышать ≈ 60 бар; его реальный уровень, вероятно, существенно ниже. Интегрального тепловыделения на уровне 4400 Дж/г при температурах поверхности горения до 900 К было бы достаточно для «самообеспечения» нагрева конденсированной фазы без притока тепла из газовой фазы при испарении до 70 % октогена с поверхности (см. табл. 6). Отметим, однако, что значительный вклад в наблюдаемый тепловой эффект в герметичных тиглях могут вносить вторичные реакции, протекающие в газовой фазе.

ПАРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ ОКТОГЕНА

Тот факт, что расчетного тепловыделения в конденсированной фазе достаточно для парообразования того или иного количества октогена, строго говоря, свидетельствует (в отсутствие точных экспериментальных данных о его концентрации в газовой фазе) только о принципиальной возможности его испарения. Оценка реального потока пара с поверхности горения при разных давлениях в камере и температурах может быть сделана на основе информации о температурной зависимости парциального давления октогена $p_s(T)$, определяющего скорость парообразования. В неявном виде эта зависимость отражается в уравнениях «глобальной кинетики». Однако отдельное рассмотрение процесса парообразования могло бы способствовать более ясному пониманию физических процессов, протекающих при горении как чистого октогена, так и энергетических конденсированных систем, содержащих этот компонент. Оценки зависимости $p_s(T)$ для октогена в разных работах отличаются весьма существенно. Некоторые уравнения, описывающие зависимость давления паров октогена от температуры, представлены в табл. 8, а их графики на рис. 3.

В работе [11] на рис. 15 приведена прямая 7, аппроксимирующая данные разных авторов по температурам горячей поверхности октогена при разных давлениях. Уравнение для этой прямой дано в первой строке нашей табл. 8. В подписи к рис. 15 работы [11] указано, что эта прямая соответствует давлению паров над жидким октогеном. В той же работе [11, с. 134, рис. 9] имеется другая ап-

Таблица 8

Зависимости $p_s(T)$ и $T_s(p_0)$, представленные на рис. 3

Номер*	Зависимость	Уравнение или способ расчета	Источник, комментарий
1	$T_s(p_0)$	$\ln p_0 = -14\,092/T_s + 21.72$	[11], размерность p_0 — бар
2	$T_s(p_0)$	$\ln p_0 = -13\,800/T_s + 19.92$	[11]**, размерность p_0 — бар
3	$p_s(T)$	Расчет по методу Риделя [3]	Расчетная кривая авторов
4	$p_s(T)$	$p_s = 10^{11.0 \pm 1.9} \exp[(-27\,600 \pm 1\,000)/RT]$	[1], размерность p_s — мм рт. ст., $R = 1.987$ кал/(моль · К)
5	$p_s(T)$	Расчет по методу Риделя [3]	Расчет проведен по значениям T_{cr} , T_b и p_{cr} из работы [1]
6	$p_s(T)$	$p_s = 6.5 \cdot 10^6 \exp(-27\,700/RT)$	[10], размерность p_s — МПа, $R = 1.987$ кал/(моль · К)

Примечание. *Номера строк в таблице соответствуют номерам кривых на рис. 3. **Приведенное уравнение — наша аппроксимация графических данных работы [11] (прямая на рис. 9 и прямая 8 на рис. 15 работы [11]).

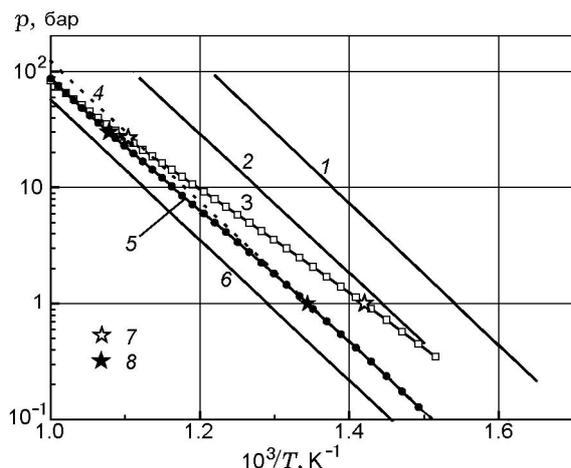


Рис. 3. Температура поверхности горящего октогена при различных давлениях (1, 2) и зависимость давления насыщенных паров октогена от температуры (3–6):

уравнения кривых и литературные источники см. в табл. 8, критические точки и нормальные температуры кипения (7 — наши данные, 8 — данные работы [1]) см. в табл. 1

проксирующая прямая $T_s(p_0)$ (ее уравнение, приблизительно соответствующее графическому представлению на рис. 9 и 15 работы [11], см. во второй строке нашей табл. 8), которая соответствует значительно более высокому уровню T_s при всех давлениях в камере сгорания, и указано, что эта прямая соответствует давлению паров над жидким октогеном, предложенному, в частности, в работе [10]. Однако это заключение ошибочно; в действительности

зависимость $p_s(T)$ работы [10] соответствует уравнению из шестой строки нашей табл. 8 и прямой 6 нашего рис. 3. Уравнение из работы [1] представлено в четвертой строке табл. 8; по этой зависимости построена прямая 4 на рис. 3 (это уравнение является обобщением автором [1] данных, полученных до момента опубликования этой работы). Наши расчетные данные соответствуют кривой 3 на рис. 3; метод расчета указан в табл. 1. Кривая 5 для $p_s(T)$ на рис. 3 рассчитана тем же методом по значениям T_{cr} , T_b и p_{cr} из работы [1]. Как видно из рис. 3, давление насыщенных паров октогена по данным работ [1, 10], а также по результатам наших расчетов (при $p_s \gtrsim 0.3$ бар) при каждой температуре $T = T_s$ существенно ниже давления в камере сгорания p_0 , соответствующего прямой 1 и 2 на рис. 3, отражающим экспериментальные зависимости $T_s(p_0)$. Иными словами, при всех давлениях, где октоген может гореть, температура его кипения выше температуры поверхности горения.

Для расчета массового потока пара m^* при испарении с открытой поверхности жидкости часто используют уравнение Ленгмюра:

$$m^* = \alpha p_s \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}, \tag{9}$$

где α — коэффициент испарения, μ — молекулярная масса пара, R — газовая постоянная.

Обычно считается, что $\alpha = 1$ в глубоком вакууме. В работе [23] при исследовании испарения 14 жидкостей различного химического строения с $\mu = 0.018 \div 0.154$ кг/моль и

$p_s \lesssim 0.5$ бар при $p_0 = 1$ бар и $T = 291 \div 301$ К значения α составили $(2.8 \div 6.5) \cdot 10^{-5}$. Опыты проводили в протоке азота, площадь открытой поверхности приблизительно была равна типичным значениям площади образцов в экспериментах по горению. Для октогена с $\mu = 0.296$ кг/моль при $p_0 = 1$ бар согласно кривой 1 на рис. 3 $T = T_s \approx 650$ К. Этой температуре по нашей расчетной кривой 3 на рис. 3 соответствуют $p_s \approx 2.7 \cdot 10^4$ Па и (при максимальном значении $\alpha = 6.5 \cdot 10^{-5}$) $m^* \approx 5 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с), а по данным [10] (прямая 6 на рис. 3) — $p_s \approx 3.1 \cdot 10^3$ Па и $m^* \approx 6 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). В эксперименте при $\eta = 0.655$ [7], $m = 0.7$ кг/(м²·с) и $p_0 = 1$ бар [15] имеем $m^* = (1 - \eta)m \approx 0.24$ кг/(м²·с). Очень большие различия расчетных и экспериментальных значений m^* обусловлены, очевидно, принципиально иными условиями неравновесного испарения при горении и в опытах работы [23] — по уровню конвективных потоков и по состоянию поверхности испарения. Рассмотрим кратко влияние этих факторов.

Учесть вклад конвекции в скорость испарения с плоской поверхности жидкого октогена можно, используя уравнение Стефана для диффузионно-конвективного потока пара:

$$m^* \approx \frac{D_{s,g} \mu p_0}{RTL} \ln \frac{p_0}{p_0 - p_s}, \quad (10)$$

где L — расстояние от поверхности испарения до точки, в которой давление пара падает практически до нуля.

Несмотря на ряд упрощений и допущений, принятых при выводе формулы (10) (см., например, работу [24]), она дает неплохие результаты при оценке потоков пара в широком диапазоне давлений [25]. Расчетные значения коэффициентов диффузии паров октогена в воздухе приведены в табл. 2 (в связи с большой молекулярной массой октогена коэффициенты его диффузии в других низкомолекулярных газах отличаются незначительно). В формуле для расчета коэффициентов диффузии методом Фуллера, Шлеттера и Гиддингса [3] принято $D_{s,g} \sim 1/p_0$ (для представленных в табл. 2 значений $D_{s,g}$ значения давления $p_0(T)$ определяли по прямой 2 на рис. 3). Поэтому зависимость $m^*(p_0)$ в не очень широком интервале температур определяется в основном множителем $\ln[p_0/(p_0 - p_s)]$. Очевидно, при низких давлениях насыщенных паров p_s (по сравнению с

p_0) $m^* \sim p_s/p_0$. Случай $p_s = p_0$ соответствует кипению, для которого формула (10) несправедлива.

В уравнении (10) две неизвестные величины — m^* и L . Данные работы [7] позволяют, однако, считать, что при $p_0 = 1$ бар $m^*/m \approx 0.345$. На рис. 4 приведены результаты расчета координат $L(T = T_s)$ по уравнению (10) для разных сочетаний p_s и p_0 в предположении, что такое же отношение m^*/m сохраняется при всех температурах поверхности горения. Необходимую для расчета массовую скорость горения m находили по соотношению

$$\ln m \approx 0.7512 \ln p_0 - 0.2772, \quad (11)$$

где размерность m — кг·м⁻²·с⁻¹, размерность p_0 — бар.

Уравнение (11) представляет собой линейную аппроксимацию табличной зависимости $m(p_0)$ из работы [15]; отклонение рассчитанных по нему массовых скоростей горения от экспериментальных данных [15, 16] не превышает $\approx 10\%$ в интервале давлений $1 \div 100$ бар. Исползованные при построении кривых 1–3 на

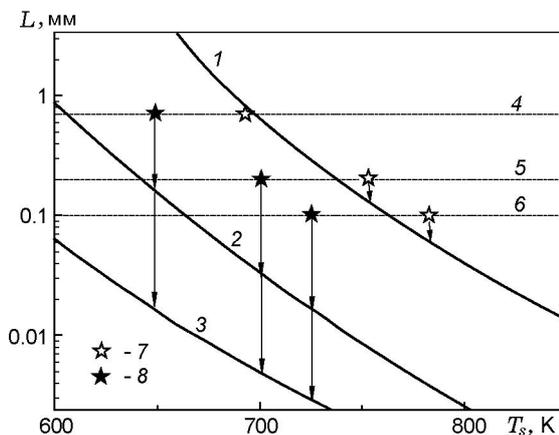


Рис. 4. Зависимость от температуры расстояния L от поверхности горения до точки, в которой концентрация паров октогена падает до нуля (кривые 1–3):

расчет L проведен по формуле (10), использованные при расчете сочетания зависимостей давления насыщенных паров $p_s(T)$ и давления в камере сгорания $p_0(T)$ см. в табл. 9; 4–6 — $p_0 = 1$, 5 и 10 бар, экспериментальные значения L (точки 7 и 8) для этих давлений равны соответственно 0.7, 0.2 и 0.1 мм; стрелками указаны кривые, с которыми сравниваются экспериментальные значения L (одним и тем же экспериментальным значениям L соответствуют температуры T_s , одинаковые для кривых 2 и 3 и более высокие для кривой 1)

Таблица 9

Сочетания зависимостей $p_s(T)$ и $p_0(T_s)$, использованных для расчета $L(T_s)$ по уравнению (10)

Номер*	$p_s(T)$	$p_0(T_s)$
1	По нашей расчетной зависимости (кривая 3 на рис. 3)	По зависимости $T_s(p_0)$ (прямая 2 на рис. 3) из работы [11]
2	По нашей расчетной зависимости (кривая 3 на рис. 3)	По зависимости $T_s(p_0)$ (прямая 1 на рис. 3) из работы [11]
3	По зависимости работы [10] (прямая 6 на рис. 3)	По зависимости $T_s(p_0)$ (прямая 1 на рис. 3) из работы [11]

Примечание. *Номера строк соответствуют номерам кривых на рис. 4.

рис. 4 сочетания зависимостей $p_s(T)$ и $p_0(T_s)$ указаны в табл. 9. Экспериментальные значения L (точки 7 и 8 на рис. 4) взяты из работ [7, 17, 16] по приведенным профилям концентрации паров октогена при $p_0 = 1, 5$ и 10 бар и равны соответственно $\approx 0.7, \approx 0.2$ и ≈ 0.1 мм. Расхождение точек 7 и 8, соответствующих одинаковым измеренным значениям L , по температурной шкале отражает очень большой разброс литературных данных по измерению температуры поверхности горения октогена T_s при одинаковых давлениях p_0 . В данном случае, однако, этот факт не является решающим, так как основное различие между расчетными кривыми 1–3 на рис. 4 определяется соотношением между давлением насыщенных паров p_s и общим давлением в камере сгорания p_0 .

Как видно из рис. 4, расчетные величины L хорошо согласуются с экспериментальными при относительно небольшой разности между p_s и p_0 (кривая 1 и точки 7). При использовании для расчета зависимости $p_s(T)$ из работы [10] (строка 6 табл. 8) расчетные значения L в 30–40 раз меньше экспериментальных. Если истинные значения L лежат в районе кривой 1 на рис. 4, то расчет расхода пара по формуле (10) с использованием зависимости $p_s(T)$, предложенной в работе [10], приведет к заниженным во столько же раз значениям m^* .

Реакционный слой на поверхности октогена в действительности представляет собой двухфазную область. Это еще одна причина, по которой расход октогена не может быть точно рассчитан, например, по формуле (9). На качественных снимках поверхности горящего октогена (с примесью 5 % гексогена) при давлении 0.9 бар, приведенных в работе [26], зарегистрирован сплошной нестабильный слой пены. Его

толщина составила в среднем 234 ± 106 мкм. Диаметр отдельных пузырьков ≈ 20 мкм. На некоторых снимках зарегистрированы куполообразные вздутия толщиной до 630 мкм, а также оголенные участки твердой фазы. Наличие пенного слоя означает возможность «внутреннего» испарения октогена, находящегося в жидкой фазе, в объем образующихся пузырьков, занятых газообразными продуктами реакции. При этом поверхность испарения значительно возрастает, что соответственно приводит к существенно большему расходу пара по сравнению с его значением, рассчитанным по классическим формулам, выведенным для плоской поверхности жидкости. При спонтанном образовании внутри пенного слоя пузырька большого объема, в котором протекают экзотермические реакции, может наступить резкое вскипание окружающей его жидкой пленки с разрушением всей двухфазной области. Таким образом, возникновение неустойчивости горения, вероятно, обусловлено подповерхностным тепловыделением, что соответствует модели, предложенной в работе [14]. В связи с наличием нестабильного пенного слоя положение горячей поверхности конденсированной фазы становится неопределенным, что является одной из возможных причин очень большого разброса (≈ 100 К) экспериментальных оценок T_s при одинаковых давлениях p_0 , полученных разными исследователями.

При горении октогена очевидна регулирующая роль испарения, аналогичная установленной нами в работах [25, 27] при анализе процессов термического разложения полимеров. В области относительно низких давлений p_0 скорость испарения велика за счет близости значений p_s и p_0 и больших величин коэффициентов диффузии $D_{s,g}$. При повышении

давления p_0 скорость испарения с поверхности уменьшается, глубина разложения октогена η при этом должна существенно возрастать. Этот вывод качественно согласуется с данными работы [15]. По оценке ее авторов, нуждающейся в экспериментально уточнении, при $p_0 = 100$ бар испаряется $6 \div 11$ % октогена, при $p_0 = 1$ бар массовая доля пара достигает $71 \div 75$ %.

Можно предположить, что эффекты, наблюдаемые при горении октогена в области давлений $p_0 < 1$ бар (беспламенный режим, пульсации газового пламени), связаны не с тем, что газовая фаза неспособна «задать нужную скорость испарения» [11, с. 143], а наоборот — с очень высокой скоростью парообразования при этих давлениях и соответственно низкой объемной плотностью промежуточных реакционно-способных продуктов, поступающих из конденсированной в газовую фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учет температурных зависимостей термодинамических и переносных характеристик энергетических конденсированных систем и их индивидуальных компонентов может привести к существенному уточнению представлений о физико-химических процессах, протекающих при горении, и об интегральных характеристиках этих процессов, в частности, об уровнях выделения и поглощения тепла в конденсированной фазе и потоков пара неразложившихся веществ с поверхности горения.

Термодинамические характеристики октогена — важнейшего компонента ряда энергетических конденсированных систем — в настоящее время нуждаются в экспериментальном уточнении. Это относится, например, к теплоте плавления, теплоте парообразования и др. Представляет интерес также определение тепловых эффектов разложения октогена при разных давлениях и повышенных скоростях нагревания методами термического анализа с детальным анализом выделяющихся газов. При обнаружении аналогий между результатами таких лабораторных опытов и данными молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в условиях горения достоверность оценки составляющих теплового баланса в конденсированной фазе может быть значительно повышена.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Максимов Ю. Я.** Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // Журн. физ. химии. — 1992. — Т. 66, № 2. — С. 540–542.
2. **Бретшнайдер С.** Свойства газов и жидкостей. — М.: Химия, 1966.
3. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1989.
4. **Encyclopedia of explosives and related items.** US army armament research and development command. Large caliber weapon systems laboratory. — Dover, New Jersey. — 1977, V. 7; 1980, V. 9.
5. **Rylance J., Stubble D.** Heat capacities and phase transitions of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) // Thermochim. Acta. — 1975. — V. 13, N 3. — P. 253–259.
6. **Koshigoe L. G., Shoemaker, Taylor R. E.** Specific heat of HMX // AIAA Journal. — 1984. — V. 22, N 11. — P. 1600–1601.
7. **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.
8. **Коробко А. П., Левакова И. В., Крашенинников С. В., Дрозд С. Н., Бестужева Т. А., Шишов Н. И.** Растворимость нитросоединений в активном связующем на основе полиэфируретанового каучука и нитроглицерина // Вооружение. Политика. Конверсия. — 2002. — № 5. — С. 69–74.
9. **Мощенский Ю. В.** Дифференциальный термический анализ высокого разрешения в физикохимии гетерогенных конденсированных систем: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / СГУ. — Саратов, 2008.
10. **Li S. C., Williams F. A., Margolis S. B.** Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration // Combust. and Flame. — 1990. — V. 80. — P. 329–349.
11. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Берзин М. В., Серушкин В. В.** Механизм горения октогена в широком интервале давлений // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.
12. **Taylor J. W., Crookes R. J.** Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclo-octane (HMX) // J. Chem. Soc. Trans. I. — 1976. — V. 72. — P. 723–729.
13. **Лыков А. В.** Тепломассообмен: справочник. — М.: Энергия, 1972.
14. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е.** Об устойчивости самоподдерживающегося горения энергетических материалов с интенсивным подповерхностным тепловыделением // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 79–87.

15. **Зенин А. А., Финяков С. В.** Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методами // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 60–81.
16. **Волков Е. Н., Палецкий А. А., Терещенко А. Г., Коробейничев О. П.** Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе нитраминов и глицидилазидполимера методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при давлении 1 МПа // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 48–57.
17. **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.
18. **Киреев В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1975.
19. **Энергетические** конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь / под ред. Б. П. Жукова. — М.: Янус-К, 1999. — С. 334.
20. **Химическая** энциклопедия. — М.: Сов. энцикл., 1992. — Т. 3. — С. 369.
21. **Rogers R. N.** Thermochemistry of explosives // Thermochim. Acta. — 1975. — V. 11, N 2. — P. 131–135.
22. **Behrens R.** Thermal decomposition of energetic materials: temporal behaviors of the rates of formation of the gaseous pyrolysis from condensed-phase decomposition of oktahydro-1,3,5,7-tetra-nitro-1,3,5,7-tetrazocine // J. Phys. Chem. — 1990. — V. 94. — P. 6708–6718.
23. **Суров О. В.** Применение термогравиметрического метода для определения давления насыщенного пара в широком интервале значений // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82, № 1. — С. 44–47.
24. **Шорин С. Н.** Теплопередача. — М.: Высш. шк., 1964. — С. 68–70.
25. **Коптелов А. А., Карязов С. В.** Влияние давления на процессы термического разложения полимеров // Докл. АН. — 2003. — Т. 389, № 5. — С. 643–647.
26. **Washburn E. B., Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Micro videographic analysis of the melt layer of self-deflagrating HMX and RDX // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2010. — V. 35, N 1. — P. 46–52.
27. **Коптелов А. А., Милехин Ю. М., Баранец Ю. Н.** Применение статистической теории случайных разрывов к описанию процессов термического разложения полимеров // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82, № 11. — С. 1899–1906.

*Поступила в редакцию 18/V 2010 г.,
в окончательном варианте — 30/VII 2010 г.*
