

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРАМИНОВ

Н. Е. Ермолин, В. Е. Зарко*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

* Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Систематизированы и критически обсуждены опубликованные за последние 30 лет экспериментальные и теоретические данные по горению циклических нитраминов. Приведены результаты исследования физических параметров волны горения и химической структуры пламени. Рассмотрены упрощенные и детальные модели горения нитраминов. Обсуждены вопросы, связанные с редукцией химического механизма в пламени, и общие вопросы адекватного описания волны горения нитраминов. Материалы обзора представляют также интерес при анализе процессов горения смесевых топлив на основе нитраминов.

ВВЕДЕНИЕ

Горение циклических нитраминов стало предметом интенсивных исследований в течение трех последних десятилетий, когда нитрамины в дополнение к «профессии» взрывчатых веществ нашли практическое применение в качестве компонента современных ракетных топлив. Эти исследования важны также с точки зрения фундаментальной науки, поскольку нитрамины представляют собой простейшие монотоплива и существует надежда, что в этом случае окажется разрешимой задача создания детального физико-химического механизма превращений в волне горения и установления поддающейся теоретическому анализу корреляции между химическим строением вещества и характеристиками горения. Следует сразу отметить, что названная задача все еще далека от разрешения, и в настоящее время не удается найти правдоподобного объяснения сходству и различию характеристик горения даже близких по составу циклических нитраминов: гексогена и октогена.

Для горения большинства современных высоконергетических материалов характерны плавление вещества при температуре ниже температуры поверхности горения и возможность одновременного протекания в приповерхностном слое процессов термораспада и испарения. В ранних исследованиях горения плавящихся взрывчатых веществ предполагалось, что, поскольку энергия активации реакций термораспада в несколько раз может превышать скрытую теплоту испарения (например, согласно [1] они могут различаться в 2–3 раза), такие вещества горят без заметного тепловыделения в конденсированной фазе, а

на поверхности доминирует эндотермический процесс испарения. Соответственно этому горение плавящихся веществ трактовалось главным образом с точки зрения газофазного механизма. Впоследствии были получены новые экспериментальные данные по кинетике термораспада и испарения и обнаружены противоречия с классическими представлениями. В частности, в работе [2] было впервые экспериментально доказано, что при горении дины в конденсированной фазе протекают достаточно интенсивные экзотермические реакции. Образующиеся при этом газообразные продукты термораспада обусловливают пузырьковую структуру приповерхностного слоя конденсированной фазы. Важно, однако, заметить, что получение объективной информации о параметрах процесса горения энергетических материалов сопряжено с известными техническими трудностями, которые обусловлены узостью пространственных зон, высокой температурой и агрессивностью среды. Это в значительной мере ограничивает возможности изучения процессов. В частности, затруднено использование классических оптических методов из-за больших градиентов температуры, а наличие жидкого слоя вносит при термопарных измерениях неопределенность в значения температуры поверхности и теплового потока из газовой фазы в конденсированную из-за возможного налипания жидкости на спай термопары. Отметим, что видеосъемка горения при атмосферном давлении и осмотр погашенных образцов нитраминов свидетельствуют о наличии пузырей в приповерхностном слое.

Однако опыт предыдущих исследований показывает, что формальный анализ погашен-

ных образцов и данных кинорегистрации с малой скоростью может приводить к неверным результатам. Так, например, в работах [3, 4] установлено, что наличие развитой пены на поверхности погашенных образцов двухосновных (баллиститных) топлив есть следствие остаточного газовыделения при остывании. В то же время с помощью скоростной киносъемки удается обнаружить на поверхности горения лишь одиночные короткоживущие пузыри, занимающие менее 10 % поверхности образца. Аналогичные наблюдения были сделаны в работе американских исследователей, которые показали, что «пенный слой» появляется при использовании кинокамеры с малой скоростью съемки, однако в случае высокоскоростной съемки этот эффект исчезает [5].

В настоящее время достигнуты значительные успехи в описании химического механизма превращений в газовой фазе при горении нитраминов, но существование и относительный вклад реакций в конденсированной фазе до сих пор остаются под вопросом. Построение адекватных физико-математических моделей горения нитраминов должно происходить на основе критического анализа накопленной информации и совместного применения экспериментальных и теоретических подходов для лучшего понимания механизма физико-химических превращений в волне горения. Литературные данные по термическому разложению нитраминов, представляющие интерес при изучении химических процессов в волне горения, приведены в обзоре [6].

В данной работе сделана попытка обобщить имеющиеся экспериментальные данные о макрокинетических характеристиках волны горения гексогена (RDX) и октогена (HMX), а также о ее химической структуре. Во второй части работы приведен краткий обзор имеющихся математических моделей и обсуждены вопросы редукции механизма реакций горения в пламени циклических нитраминов.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Как следует из результатов многочисленных исследований, волна горения нитраминов включает несколько зон: твердое нереагирующее вещество; расплавленный подповерхностный слой; узкую зону химических реакций под поверхностью горения, частично заполненную газовыми пузырями; зону первичных газофазных реакций; индукционную (темную) зону;

Таблица 1
Пространственное распределение температуры в пламени гексогена

<i>p</i> , атм	<i>T</i> , К, при <i>H</i> , мм			<i>T_f</i> , К	Источник
	0,04	0,06	0,10		
1	900	1020	1270	1970	[8]
	1000	1100	1300	2800	[9]
5	1400	1830	2270	2770	[8]
20	1600	2560	3140	—	[7]
	1960	2460	2770	2970	[8]
40	2400	3000	—	—	[7]
60	2800	3200	—	—	[7]
	2270	2580	2830	3070	[8]

Приложение. *H* — расстояние до поверхности горения, мм; значения температуры сняты с графиков и округлены с точностью до 50°, *T_f* — температура пламени.

зону вторичных газофазных реакций. Кроме того, в результате разрыва пузырей над поверхностью горения могут появляться мелкие жидкые капли. Усилия экспериментаторов направлены обычно на изучение температурного профиля и скорости горения исследуемых веществ.

Одна из первых попыток детального исследования волны горения прессованных образцов нитраминов была предпринята в [7]. С помощью оптического метода измерено распределение температуры в зависимости от давления на различном расстоянии от поверхности горения (табл. 1). Поглощательная способность пламени по высоте над поверхностью горения гексогена измерена при давлении *p* = 20, 40 и 60 атм. Из факта резкого уменьшения поглощательной способности пламени при удалении от поверхности горения сделано заключение о наличии у поверхности горения испаряющихся капель конденсированного вещества.

Температура на поверхности горения определена в [7] экстраполяцией данных по температурному профилю. Кроме того, по температурному профилю оценены значения тепла *Q_c*, выделяющегося в конденсированной фазе, и притока тепла в конденсированную fazу

$$Q_g = \frac{1}{\rho u} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s$$

путем теплопроводности из газа (табл. 2). Здесь и ниже *ρ* — плотность образца, *u* —

Таблица 2
Параметры волны горения гексогена

p , атм	u , см/с	T_s , °C	Q_c , кал/г	Q_g , кал/г	ρ , г/см ³	Источ- ник
1	0,05	320	-84	190	1,66	[8]
	0,039	—	—	—	—	[9]
	0,035	—	—	—	1,75	[10]
5	0,17	360	-61	176	1,66	[8]
20	—	380	15	129	1,67	[7]
	0,50	420	58	84	1,66	[8]
	0,48	—	—	—	1,75	[10]
	0,46	—	—	—	1,75	[11]
40	—	420	14	146	—	[7]
60	1,05	—	—	—	1,75	[10]
	—	440	12	156	1,67	[7]
	0,95	—	—	—	1,75	[11]
90	1,80	490	140	27	1,66	[8]
	1,6	—	—	—	1,75	[11]

Примечание. T_s — температура поверхности.

линейная скорость горения, T — температура, λ — коэффициент теплопроводности газовой фазы, x — пространственная координата; индексы c и g соответствуют параметрам в конденсированной фазе и на поверхности горения.

Полученные оценки по тепловыделению в конденсированной фазе позволили сделать вывод об экзотермичности процесса разложения конденсированной фазы.

Температурный профиль в волне горения прессованного гексогена измерен в работе [8] при $p = 1 \div 90$ атм с помощью запрессованных в исследуемые образцы вольфрам-рениевые термопар. По температурному профилю определены температура поверхности горения, тепловыделение в конденсированной и газовой фазах, тепловой поток из газовой фазы в конденсированную, толщина расплавленного слоя. Найдено, что тепловыделение в конденсированной фазе отрицательно при $p < 5 \div 10$ атм и положительно при $p > 10$ атм. Основываясь на этом, сделано заключение, что при низких давлениях доминирует испарение, а при высоких — термическое разложение с положительным тепловыделением.

При анализе данных, приведенных в табл. 1 и 2, обращает на себя внимание тот факт, что численные значения параметров, соответствующих заданным условиям горения, значительно различаются. К сожалению, как и

во множестве других работ по горению энергетических материалов, авторы не сообщают оценок доверительных интервалов измеренных величин, что затрудняет объективное сравнение анализируемых результатов. Очевидно, что наряду с погрешностями самих экспериментальных методик существенный вклад в разброс измеряемых величин могут вносить такие факторы, как плотность, фазовый состав и чистота (наличие примесей) исследуемых веществ. Поэтому нельзя исключить, что энергетические вещества, полученные в различное время и в различных местах, обладают также и специфическими отличиями параметров горения, когда речь идет о тонких деталях структуры волны горения.

Отметим, что стандартные методы измерения средней скорости горения не позволяют регистрировать локальные во времени пульсации скорости передвижения поверхности конденсированной фазы. Однако наблюдения за характером свечения пламени и динамические измерения реактивной силы продуктов горения показывают, что по крайней мере при атмосферном давлении горение гексогена происходит с хаотическими пульсациями с частотой, превышающей 500 Гц [12]. Природа этих пульсаций достоверно не установлена, как и масштаб их влияния на измеряемую среднюю скорость горения.

Переходя к изложению результатов по горению октогена, следует отметить одну специфическую особенность, связанную с существованием различных устойчивых кристаллических модификаций этого вещества. Принято считать, что деловая фракция октогена полностью состоит из β -модификации, которая стабильна в диапазоне от комнатной температуры до 376 К. Однако в работе [13] показано, что при нагреве β -модификации до температуры, превышающей 435 К (162 °С и выше), образующаяся δ -модификация способна существовать при нормальной температуре в течение нескольких часов. Это означает, что случайно или специально нагретые и впоследствии охлажденные образцы октогена могут содержать значительную долю δ -модификации. Последняя имеет повышенную чувствительность к удару, отчего возрастает опасность технологических операций с этим материалом, и имеет увеличенную скорость горения, что может влиять на суммарную скорость горения смеси кристаллов. Результаты измерений скоростей горения β - и δ -модификаций октогена [13] пред-

Таблица 3

Параметры волны горения октогена

p , атм	u , см/с	T_s , °C	Q_c , кал/г	Q_g , кал/г	ρ , г/см ³	T_f , °C	Источник
1	0,041	320	-41,6	112	1,7	2100	[14]
	0,053	—	—	—	$\beta(1,89)$	—	[13]
	0,075	—	—	—	$\delta(1,78)$	—	[13]
	0,05	400	64,9	53,6	1,7	—	[15]
5	0,12	—	—	—	1,72	—	[10]
	0,13	410	76,6	68,4	1,7	—	[15]
	0,15	400	20	110	1,7	2300	[8]
	0,16	380	61	58	1,7	2300	[14]
	0,13	—	—	—	$\beta(1,89)$	—	[13]
	0,17	—	—	—	$\delta(1,78)$	—	[13]
10	0,28	420	93	44	1,7	2500	[14]
	0,24	—	—	—	$\beta(1,89)$	—	[13]
	0,35	—	—	—	$\delta(1,78)$	—	[13]
	0,235	—	—	—	1,72	—	[10]
	0,25	—	—	—	1,72	—	[11]
20	0,40	460	100	53	1,7	2600	[8]
	0,41	450	110	41	1,7	2700	[14]
	0,42	—	—	—	1,72	—	[11]
	0,48	—	—	—	1,72	—	[10]
40	0,76	560	—	—	—	—	[16]
60	0,94	500	152	25	1,7	2750	[14]
70	1,0	490	128	35	1,7	2750	[8]
	1,2	—	—	—	1,72	—	[11]
	1,15	—	—	—	1,72	—	[10]

П р и м е ч а н и я. Значения T_s в работе [15] соответствуют температуре начала интенсивного разложения конденсированной фазы (излом на профиле $T(x)$). Значения Q_c в работе [8] рассчитаны по уравнению $Q_c = c(T_s - T_0) - Q_g + Q_m - Q_{rad}$, где $Q_g = (\lambda/\rho u)(\partial T/\partial x)_s$, Q_m и Q_{rad} равны соответственно теплозатратам на плавление и теплоприходу за счет излучения из пламени. Значения Q_c в работе [15] рассчитаны по аналогичному уравнению при условии $(Q_m - Q_r) = 0$.

ставлены в табл. 3 наряду с данными других исследователей по параметрам волны горения при $p = 1 \div 70$ атм. Обращает на себя внимание большой разброс данных по скоростям горения октогена при атмосферном давлении. Следует, однако, иметь в виду, что при этом давлении он способен гореть в ярко выраженным автоколебательном режиме [12], и это может оказывать влияние на величину измеренной псевдостационарной скорости горения.

Данные табл. 2 и 3 содержат противоречивую информацию об относительной роли вкладов экзотермических превращений в конденсированной и газовой фазах в баланс энергии на горящей поверхности. Согласно [8] как для гексогена, так и для октогена при относительно низких давлениях ($p = 1 \div 5$ атм) в конден-

сированной фазе происходят эндотермические процессы, и волна горения поддерживается в основном за счет тепловыделения в пламени. Однако при $p > 50$ атм, напротив, тепловыделение в конденсированной фазе становится преобладающим. В то же время для гексогена существуют данные [7], а для октогена — данные [15], которые не согласуются с названной выше тенденцией. Очевидно, ограниченность набора экспериментальных данных не позволяет делать однозначные выводы о механизме горения нитраминов в широком диапазоне давлений.

Вообще, можно отметить, что несмотря на относительно близкое сходство макрозакономерностей горения гексогена и октогена, например малое различие законов горения $lg u =$

$\text{const} + \nu \lg p$, существуют серьезные различия в их откликах на вариации начальной температуры и динамические колебания внешнего теплового потока. Так, согласно [17] температурная чувствительность скорости горения $\beta = (\partial \ln u / \partial T_0)$, $p = \text{const}$, для гексогена при $p = 10 \div 100$ атм предельно низка и составляет $(1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, тогда как для октогена $\beta \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при низком давлении ($p = 10$ атм) и падает до $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при $p = 50 \div 100$ атм. Важно только иметь в виду, что точно измерить значение β на уровне 10^{-3} К^{-1} очень трудно, относительная погрешность возрастает при этом до 100 % и более. Отклики скорости горения (реактивной силы) при атмосферном давлении на возмущения потока излучения для гексогена имеют слабо выраженный резонансный характер ($f_{\text{рез}} = 6$ Гц), тогда как октоген способен гореть в самоподдерживающемся режиме с регулярными нелинейными колебаниями скорости горения с частотой $3 \div 5$ Гц. Существенная особенность горения гексогена на воздухе — аномально широкая зона расплава, регистрируемая термопарным методом. При теоретическом моделировании стационарного горения для описания этого эффекта иногда используют для расплавленного слоя увеличенное по сравнению с кристаллической фазой значение коэффициента теплопроводности. Представляется, что такой подход находится в противоречии с наблюдаемым в эксперименте образованием пузырей в жидким слое, что может привести к снижению эффективного коэффициента теплопроводности. Уменьшение средней плотности конденсированной фазы гексогена по мере приближения к горящей поверхности со стороны холодного торца было зарегистрировано с помощью рентгенографического «просвечивания» образца в работе [18]. Эта информация до сих пор не имеет независимых подтверждений, и требуется продолжить такого рода экспериментальные исследования с целью обоснования данных по плотности горящих нитраминов. В частности, можно ожидать, что в случае горения октогена, у которого температура плавления почти на 80 К выше таковой для гексогена и соответственно зона расплава уже, эффекты влияния газовыделения в жидким слое должны оказаться сравнительно небольшими.

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ

Данные по химической структуре пламени чрезвычайно важны с точки зрения про-

верки и обоснования модельных теоретических представлений, которые в настоящее время позволяют рассчитывать профили концентраций большого количества газовых компонентов. При этом следует всегда иметь в виду трудности объективного сопоставления с результатами лабораторных экспериментов, выполняемых на образцах конечных размеров в условиях воздействия различного рода граничных эффектов и теплоотдачи. Поэтому задача экспериментатора состоит в максимальном приближении экспериментальных условий к одномерным, обычно принятым в теории.

Для исследования химической структуры пламени традиционно используют спектроскопические и масс-спектрометрические методы. Вероятно, простейший способ регистрации газовых компонентов в пламени состоит в измерении интенсивности их свечения. Однако в этом случае могут возникать проблемы с интерпретацией экспериментальных данных, так как химические реакции в пламенах обусловливают появление молекул в неравновесном состоянии. Как отмечено в [19], хемилюминесценция обычно возникает за счет возбужденных электронных состояний, образующихся во вторичных реакциях, не соответствующих основному энергетическому механизму пламенных реакций. Анализ возможных эффектов влияния хемилюминесценции должен проводиться с учетом специфики конкретных пламен. В частности, согласно [19] этот эффект не позволяет определить в пламени твердых топлив действительную концентрацию радикала OH в основном состоянии. В то же время согласно [20] в пламени нитрометана излучение радикалов OH и NH имеет чисто тепловую природу, однако излучение радикала CN явно демонстрирует химическую природу (колебательная температура вдвое превосходит вращательную!).

Весьма эффективным, хотя и достаточно сложным в техническом исполнении выглядит метод планарной лазер-индукционной флуоресценции (PLIF), в котором «лазерный нож» (плоский луч толщиной $100 \div 200$ мкм) импульсно возбуждает газовые компоненты в пламени горящего образца, а высокоразрешающая видеокамера регистрирует интенсивность излучения возбужденных основных состояний газовых частиц. Предельно достигнутое разрешение на экране камеры (≈ 5 мкм) позволяет успешно использовать метод PLIF для исследования пламени различных веществ, в том числе

нитраминов.

Наряду с PLIF широко применяется более простой оптический метод, основанный на измерении селективного поглощения. Здесь, однако, необходимо учитывать вклады от различных по температуре зон пламени, что представляет самостоятельную задачу.

В отличие от бесконтактных оптических методов масс-спектрометрия основана на принципе зондового отбора пробы газа с последующим анализом ее компонентного состава. Важное достоинство масс-спектрометрии заключается в возможности анализа значительно более широкого круга веществ, чем с помощью спектроскопии. В то же время в связи с контактной природой метода возникают серьезные трудности при регистрации высокореакционных газовых компонентов (атомов и радикалов) и при введении поправок на возмущающее действие зонда.

Одна из первых работ по исследованию химической структуры пламени гексогена опубликована в 1973 г. [21]. В ней были измерены относительные интенсивности излучения OH, CO, C₂, CN, CH, H₂, O₂ и N₂ по высоте факела гексогена, горящего при $p = 30$ атм. Обнаружено, что интенсивность излучения OH резко возрастает вблизи поверхности (на расстоянии ≈ 100 мкм) и затем сохраняется приблизительно на постоянном уровне в пламени. Интенсивность свечения CN и CH возрастает постепенно и также сохраняется на почти постоянном уровне в пламени. Максимальная измеренная температура пламени, равная 2500 К, достигается на высоте 0,3 мм от поверхности горения. Зарегистрированы также сплошные спектры в областях 5200 \div 6000 и 3400 \div 4500 Å, которые отнесены к реакциям NO + O \longrightarrow NO₂ + $h\nu$ и CO + O \longrightarrow CO₂ + $h\nu$ соответственно ($h\nu$ — энергия квантов).

Дальнейшее развитие спектрометрических методов позволило значительно повысить надежность и информативность экспериментальных данных. В работе [19] приведены результаты исследований пламени гексогена в воздухе. Горение прессованных таблеток (плотностью 95 \div 98 % от кристаллической) осуществлялось в самоподдерживающемся режиме и под воздействием излучения CO₂-лазера. В последнем случае выгорание происходило существенно неодномерно вследствие колоколообразного распределения энергии по сечению лазерного пучка, а температурный профиль характеризовался наличием «плато», т. е.

образуется двухзонная по температуре структура пламени.

В самоподдерживающем режиме с помощью метода PLIF были измерены относительные концентрации NO, OH, CN и NH на разных расстояниях от горящей поверхности. Абсолютные значения концентраций получены с помощью измерения поглощения в ультрафиолетовой и видимых частях спектра. Значения концентраций составляют 310 и 260 ppm для CN и NH, 17 и 3,6 % для NO и OH и менее 1 % для H₂CO и HONO. Измерить концентрацию NO₂ не удалось из-за быстрого исчезновения этого компонента вблизи поверхности горения. Температурный профиль получен комбинированным способом: в конденсированной фазе и на высоте до 0,3 мм над поверхностью — с помощью 5-микронных термопар, в газовой фазе вплоть до максимальной температуры — обработкой профиля врачающейся температуры радикала OH. Обработка профилей температуры и концентраций газовых компонентов показывает, что максимум тепловыделения в пламени хорошо коррелирует с максимумом концентрации CN (это подтверждается наблюдениями и на других пламенах). Последнее позволяет использовать концентрационный профиль CN для определения «расстояния отхода пламени» — приближенной количественной характеристики, используемой для сравнения энергетической напряженности различных пламен и в полуэмпирических расчетах скорости горения. Отметим, что по данным [19] расстояние отхода пламени увеличивается при воздействии излучения CO₂-лазера, поглощаемого в узком поверхностном слое гексогена. Это приводит к появлению темной зоны вблизи поверхности и образованию более растянутых зон изменения концентраций NO₂ и NO. По мнению авторов [19], большие количества NO и NO₂ указывают на доминирующую роль разрыва связи N—NO₂ в молекулах гексогена. А факт существования максимума концентрации NO₂ на конечном расстоянии от поверхности горения трактуется как свидетельство наличия паров гексогена над горящей поверхностью.

Данные спектроскопических измерений в пламени позволяют лишь косвенно судить о процессах реагирования вещества в конденсированной фазе. Эта информация в значительной мере маскируется быстропротекающими газофазными реакциями вблизи поверхности горения. Оригинальная попытка определения первичных продуктов разложения конденсиро-

ванной фазы с помощью регистрации спектров поглощения сделана в работе [22]. В ней волоконные световоды с пропусканием в диапазоне длин волн $2 \div 5$ мкм вставлялись в отверстие, проделанное параллельно поджигаемой поверхности образца на расстоянии нескольких миллиметров от нее. По мере приближения горящей поверхности к отверстию проводилась непрерывная регистрация интенсивности поглощения N_2O . Одновременно измерялась температура вблизи зазора с помощью термопары, изготовленной из хромель-алюмелевой проволоки диаметром 127 мкм. Привязка к температурному профилю была достаточно грубой из-за неопределенности места заделки термопар и их большого размера. Наблюдается резкое возрастание концентрации N_2O при относительно низких температурах ($100 \div 150$ °C), когда трудно предположить начало протекания интенсивных реакций в конденсированной фазе. Сделан вывод, что N_2O образуется в более нагретых слоях конденсированной фазы за счет вторичных газовых реакций в пузырях. Прорыв пузырей в сторону холодного конца может происходить при наличии трещин в образце, которые авторы наблюдали при визуальном исследовании продольных срезов исходных образцов. Намечено продолжить работу на базе созданной установки, проводя одновременные измерения концентраций NO_2 и NO .

Первичное использование масс-спектрометрии при исследовании пламен нитраминов относится к концу 60-х годов. В работе [23] изучены продукты горения гексогена и октогена при $p = 0,1 \div 12$ МПа. Установлено, что основные конечные продукты горения находятся практически в одинаковом соотношении для обоих веществ ($N_2 : CO : CO_2 : H_2 : H_2O = 3 : 2 : 1 : 1 : 2$), которое слабо меняется при $p > 2,5$ МПа. В малых количествах обнаружены NO , N_2O и HCN . Формальдегид CH_2O не зарегистрирован при горении гексогена и обнаружен лишь в малых количествах при горении октогена при атмосферном давлении.

Значительно более полная информация о химической структуре зоны газофазных реакций в пламенах нитраминов получена в более поздних работах [24–26], выполненных с использованием времязадержкой масс-спектрометрии. Применение миниатюрных конических кварцевых зондов с отверстием 0,1 мм и внешним диаметром кончика 0,3 мм позволило детально исследовать зону превращения полупродуктов разложения конденсиро-

ванной фазы. Пространственное распределение концентраций для газовых компонентов измерялось при перемещении горящего образца навстречу пробоотборнику. При этом данные, соответствующие малым (менее 0,1 мм) расстояниям от конца зонда до поверхности горения, исключались из рассмотрения в связи с неопределенностью точного места нахождения кончика зонда и возможностью попадания в зонд капель расплавленного вещества.

Результаты масс-спектрометрического исследования пламени гексогена суммированы в [25, 26]. Образцы гексогена диаметром 10 и длиной 20 мм прессовали из частиц размером 50 мкм до плотности 1,8 г/см³. Сжигание проводили в аргоне при $p = 0,05$ МПа. Горение протекало стablyно со скоростью 0,25 мм/с. Поверхность горения образцов, затущенных резким сбросом давления, была достаточно гладкой: неровности на площадке диаметром 8 мм не превышали 0,1 мм. На расстояниях $x \leq 0,1$ мм от поверхности горения зарегистрирован пик с $m/e = 75$ (гексоген, осколочный), который может быть обусловлен как паром, так и засасываемым в отборник жидким слоем гексогена (m/e — отношение молярной массы частицы к степени ионизации). На основании анализа экспериментальных данных авторы [25, 26] сделали заключение, что пламя гексогена, как это ранее утверждалось в [27], состоит из двух зон. Примыкающая к поверхности горения узкая холодная область пламени ($x \leq 0,1$ мм, оценена по ширине зоны распада пара гексогена) имеет температуру ≈ 1100 К. Из-за ее малости и наложения процесса взаимодействия пробоотборника с жидким поверхностным слоем гексогена эта область не исследована. За первой следует широкая (≈ 2 мм) зона реагирования полупродуктов, образовавшихся в реакции в узкой зоне. В этой широкой светящейся области пламени зарегистрированы пики: I_{14} (N_2 , NO_2 , NO , N_2O , HCN); I_{28} (CO , N_2 , N_2O , CO_2 , CH_2O); I_{30} (NO , NO_2 , N_2O , CH_2O); I_{29} (CH_2O); I_{27} (HCN); I_{44} (N_2O , CO_2); I_{46} (NO_2); I_{43} ($HNCO$); I_{42} (NCO); I_{18} (H_2O); I_2 (H_2). В скобках указаны молекулы, из которых могли образоваться ионы с данной массой. Компонент с $m/e = 43$ может существовать в трех формах: $HCNO$, $HNCO$ и $HO CN$. В [28] показано, что в газовой фазе при комнатной температуре существует лишь $HNCO$.

Основными продуктами холодной зоны пламени по данным [25, 26] являются не двуокись азота NO_2 и формальдегид CH_2O , как это

принято в [27, 29, 30], а оксид азота NO и сильная кислота HCN, дальнейшее реагирование которых и определяет химическую структуру светящейся зоны пламени гексогена.

Горение прессованных таблеток гексогена в аргоне при $p = 1$ атм, поддерживаемое потоком излучения CO₂-лазера интенсивностью 400 Вт/см², исследовали в [31]. С помощью масс-спектрометрического метода в газовой фазе получены концентрационные профили стабильных компонентов. Пространственное разрешение метода при использовании кварцевого зонда с отверстием 30 мкм оценено авторами в 100 \div 150 мкм. Во время эксперимента образец надвигался на пробоотборник с контролируемой скоростью с помощью механического привода. Расстояние от поверхности горения до кончика зонда контролировалось видеокамерой. Высота отхода светящегося (фиолетового) пламени в условиях горения при лазерном облучении составляла ≈ 5 мм с колебаниями около среднего положения ± 1 мм. На горящей поверхности регистрировались пузыри значительно меньшего размера (≈ 100 мкм), чем в условиях горения при слабом теплоподводе или при пиролизе в вакууме.

Количественные данные по концентрациям газовых компонентов представлены в диапазоне высот 0 \div 5 мм над поверхностью горения. Зарегистрированы типичные для термораспада гексогена вещества: NO₂, NO, N₂O, HCN, H₂O, N₂, CO, CO₂ и H₂. Появление пика, соответствующего значению $m/e = 29$, первоначально объяснялось распадом H₂CO в ионном источнике. Однако эксперименты с использованием тройного квадрупольного масс-спектрометра показали, что ион с такой массой образуется за счет какого-то иного вещества. Кроме того, согласно спектроскопическим измерениям [19] концентрация CH₂O в пламени очень мала. Поэтому данные по концентрации CH₂O в [31] не приведены вообще. Никаких соображений по поводу корректировки измеренных величин в непосредственной близости от горящей поверхности, равно как и в удаленных зонах пламени, авторы [31] не излагают. Сопоставление с профилями концентраций NO и N₂O, полученными при тех же условиях горения методом PLIF [19], показало неплохое качественное и количественное согласие независимых экспериментальных данных. Согласно [31] в узкой зоне порядка 0,5 мм над поверхностью происходит быстрое падение концентраций NO₂ и HCN и нарастание концентраций

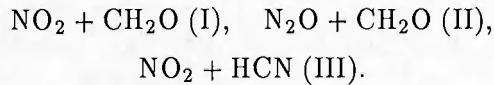
NO и H₂O, а концентрации CO и N₂O меняются весьма слабо. Концентрация CO₂ у поверхности исчезающе мала и становится заметной лишь на высоте 1,5 \div 2 мм. Следует подчеркнуть, что все эти данные получены в условиях горения с мощным внешним теплоподводом и соответствуют волне горения с сильно удаленным от поверхности пламенем, причем воздействие излучения лазера приводит к неконтролируемому разогреву пробоотборника и, как вследствие, к дополнительному возмущению структуры зон пламени. По этой причине сравнение экспериментальных [31] данных даже с данными спектроскопических исследований в аналогичных условиях горения [19] следует проводить с осторожностью, а сопоставление с данными по самоподдерживающемуся горению [25, 26] просто неправомерно в связи с резким различием условий эксперимента. Попытки свести относительный баланс массы (суммарное соотношение атомов в измеренных компонентах) не увенчались успехом, в связи с чем авторы [31] справедливо замечают, что не следует ожидать хорошего количественного совпадения полученных экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов.

Спектроскопическое исследование химической структуры пламени октогена при атмосферном и повышенном давлениях проведено в [9] с использованием метода PLIF. Обнаружено, что самоподдерживающееся горение при $p = 1$ атм имеет флюктуирующий характер и над поверхностью горения существует зона, содержащая капли жидкого октогена (механизм их образования не исследован). Изменение концентрации NO в этой зоне из-за перекрывания спектров оказывается невозможным. Временные флюктуации не позволили измерить пространственные распределения концентраций компонентов в пламени, но найдены их максимальные величины, равные $\approx 6,5\%$ для H₂CO и NO₂, 3,6% для OH и 210 ppm для CN. Горение октогена при воздействии постоянного потока CO₂-лазера (400 Вт/см²) происходит в режиме с далеко отстоящим вторичным пламенем. Расстояние «отхода» пламени, измеренное по свечению CN, изменяется от 4 до $\approx 0,2$ мм при увеличении давления от 1 до 12 атм. При этом «толщина» пламени изменяется от 4,5 до 0,5 мм.

Масс-спектрометрическое зондирование пламени октогена при давлениях азота 0,05 и 0,1 МПа проведено в [24, 26]. Скорость горе-

ния образцов 0,2 и 0,45 мм/с, их плотность 1,76 г/см³. При меньшем давлении наблюдались флуктуации интенсивностей регистрируемых пиков. При $p = 0,1$ МПа в зависимости от расстояния x до поверхности горения измерены пики с $m/e = 2$ (H_2), 18 (H_2O), 27 (HCN), 28 (N_2 , CO), 29 (CH_2O), 30 (NO , N_2O , NO_2 , H_2CO), 43 (HNCO), 44 (N_2O , CO_2), 46 (NO_2) и 75 (октоген, осколочный). С ростом x концентрации CH_2O и NO_2 падают до нуля. Интенсивность пика, связанного с HCN , поднимается до максимума при $x = 0,6$ мм (в точке исчезновения CH_2O и NO_2) и затем падает до нуля при $x = 1,2$ мм. Наличие пика с $m/e = 42$ (NCO) позволило предположить присутствие молекул изоциановой кислоты $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ в пламени. Пик с $m/e = 75$ зарегистрирован на расстоянии нескольких десятков микрон от поверхности горения.

Согласно экспериментальным данным [24–26, 32–34], основными продуктами разложения нитраминов являются CH_2O , NO_2 , NO , N_2O , а также HCN . Поэтому определенные усилия были направлены на изучение механизма реакций



Исследования вели спектроскопическими методами [30, 35, 36] в ударных волнах, что ограничивало объем полученной информации. Результаты экспериментов интерпретировали в терминах простой неразветвленной реакции. По скорости убывания NO_2 и N_2O определены константы скорости брутто-стадий (I–III). Из результатов расчета, проведенного на основе многостадийного механизма [30], следует двухстадийный характер протекания реакции III. Первая стадия связана с расходом NO_2 и увеличением молярной доли NO , вторая — с протеканием реакции NO с HCN . Более полные данные получены в опытах [37, 38] на плоской горелке. Изучалось горение смеси HCN/NO_2 при $p = 25$ Торр и массовом расходе 0,0013 г/(см²·с). В качестве основных продуктов горения методом FTIR (инфракрасная спектрометрия с Фурье-преобразованием) обнаружены NO , CO , CO_2 и H_2O . Измерена концентрация CO в зависимости от расстояния x от среза горелки. Из данных по колебательной температуре CO определен профиль температуры в пламени. Толщина пламени, определенная по критерию $dT/dx > 0$, составляет ≈ 6 мм. На основе обработки экспериментальных данных и ана-

лиза химического механизма предложена реакционная схема, которая рекомендуется авторами [38] в качестве субмеханизма для исследования пламен нитраминов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Одна из первых работ по моделированию процессов горения плавящихся либо жидких летучих энергетических веществ выполнена около 60 лет назад в Институте химической физики [1]. Отличительной чертой этой и многочисленных последующих работ было допущение об единственной глобальной экзотермической реакции, определяющей скорость тепловыделения и соответственно величину скорости горения. На основе общих, зачастую качественных физических соображений поступировалось местоположение этой реакции в волне горения, в соответствии с чем и определялся ведущий механизм горения в газовой или жидкой фазе. Требуемые кинетические параметры выбирали на основе априорных соображений, исходя из строения молекул и бруттохимических уравнений реакции, или на основе решения обратных задач тепловых теорий зажигания и горения.

В настоящее время известно [39, 40], что согласие между расчетными и измеренными значениями скорости горения может быть достигнуто даже на основе принципиально различающихся теоретических предпосылок, поскольку в моделях горения содержится большое количество согласующих параметров, в первую очередь, коэффициентов глобальных химических реакций. Следовательно, задача стоит в прямом экспериментальном обосновании принимаемых допущений, а сравнение с экспериментом должно проводиться не только по величине скорости горения и ее зависимости от давления, но также и по зависимости от начальной температуры, более чувствительной к параметрам задачи, и по пространственным распределениям температуры и концентраций компонентов в волне горения [41].

Анализируя модели раннего периода, нельзя не отметить заложенное в них глубокое понимание физических процессов в волне горения плавящихся энергетических веществ. Так, в пионерских работах [1, 42] была сформулирована основополагающая идея о механизме горения легколетучих энергетических веществ при низких и умеренных давлениях, согласно которой испарение веществ происходит со значительно большей вероятностью, чем реаги-

рование в конденсированной фазе, и массовая скорость испарения в установившемся режиме равна массовой скорости горения пара. Последнюю можно вычислить по формулам теории горения в газах [43]. В частности, если принять, что на поверхности идет процесс испарения жидкого энергетического вещества, а в газовой фазе происходит мономолекулярная реакция, для массовой скорости горения ρu получим [1] формулу

$$\rho u = 2 \frac{RT_{\max}^2}{E_g} \sqrt{\frac{\lambda_g \rho_g A_g}{Q(T_{\max} - T_0)}} \exp\left(-\frac{E_g}{RT_{\max}}\right). \quad (1)$$

Здесь $T_{\max} = T_0 + Q/c_g$ — максимальная температура в газе, а суммарный тепловой эффект Q включает в себя скрытую теплоту испарения энергетического вещества; A_g и E_g — предэкспонент и энергия активации реакции в газе; ρ_g , λ_g , c_g — плотность, теплопроводность и теплоемкость газа при $T = T_{\max}$. Отметим, что в формуле (1) не фигурирует температура кипения жидкого энергетического вещества, так как она не входит в определяющие параметры задачи в случае ведущей газовой фазы. В этой же работе со ссылкой на Я. Б. Зельдовича (который опубликовал вывод и анализ формулы четырьмя годами позже [44]) приводится формула для случая горения жидкых энергетических веществ при повышенных давлениях, когда вероятность протекания экзотермической реакции в конденсированной фазе может значительно увеличиться из-за повышения температуры кипения T_k :

$$\rho u = \frac{T_k}{c_c(T_k - T_0)} \sqrt{\frac{2\lambda_c Q R A_c}{E_c}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT_k}\right). \quad (2)$$

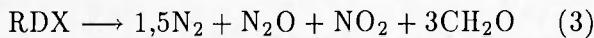
Формула (2) дает экспоненциальную зависимость скорости горения от температуры кипения T_k и предсказывает сильную зависимость от давления: $d \ln \rho u / d \ln p = E_c/2L$, где L — скрытая теплота испарения. Отметим, что в работе [44] содержится предсторежение относительно использования выражения $(E_c/2L)$ при $L = \text{const}$ для условий высоких давлений, близких к критическим по существованию жидкой фазы. Следует также осторожно пользоваться простейшей формулой для расчета давления паров над поверхностью нагретой жидкости в виде $p = \text{const} \cdot \exp(-L/RT)$, поскольку значение L понижается при повышении температуры жидкости.

Различные модификации моделей горения плавящихся энергетических веществ с глобальным одностадийным химическим механизмом были опубликованы в ряде работ [45–47], в которых уточнялись частные закономерности процесса. Дальнейшее развитие представлений о горении энергетических веществ, основанных на результатах экспериментальных исследований, привело к появлению работ, оперирующих многостадийным протеканием химических превращений в волне горения. ПIONЕРСКОЕ теоретическое исследование в этом направлении, которое характеризуется расширенным глобальным механизмом химических реакций, выполнено В. Н. Вилюновым [48]. Он предложил трехстадийную схему реагирования энергетических веществ в волне горения: начальное превращение происходит в конденсированной фазе с последующим превращением в полу-продуктах разложения конденсированной фазы и окончательным превращением промежуточных компонентов в продукты горения. Задача о нахождении скорости горения была решена аналитически с использованием приближенного метода Зельдовича — Франк-Каменецкого. Впоследствии идея многостадийности химических превращений была успешно применена [49] для более сложного случая горения энергетических веществ с фазовым переходом на поверхности (испарение, сублимация). Предполагалось, что в конденсированной и газовой фазах протекают независимые глобальные химические реакции первого порядка. В порах разлагающегося вещества происходит парообразование по равновесному механизму с последующим экзотермическим превращением паров в конечные продукты горения. Аналогичное превращение происходит с испарившимся энергетическим веществом в пламени над поверхностью. Реакция в конденсированной фазе также приводит к образованию конечных продуктов горения. Задача решалась численно. Обнаружено, что в зависимости от численных значений определяющих параметров горение может происходить в режимах с ведущими реакциями (определенными почти полностью скорость горения) как в конденсированной, так и в газовой фазе. Вместе с тем расчеты показали, что в дополнение к названным существует смешанный режим горения, в котором скорость горения равняется приблизительно сумме (с точностью не хуже 15 %) скоростей чисто твердофазного и газофазного горения. Показатель степени при давлении в законе скорости горе-

ния в смешанном режиме оказался равным полусумме показателей для законов в твердофазном и газофазном режимах, а температурный коэффициент скорости горения принимает промежуточное значение для режимов однозонного горения.

Одновременно с [49] была опубликована модель горения гексогена [27], основанная на глобальном механизме двух последовательных химических реакций. В ней рассмотрено частичное разложение в жидкой фазе и одновременное испарение оставшейся доли исходного гексогена с поверхности горения. Полупродукты разложения реагируют в газовой фазе до конечных продуктов горения.

Распад гексогена как в жидкой, так и в газовой фазе описывается реакцией первого порядка

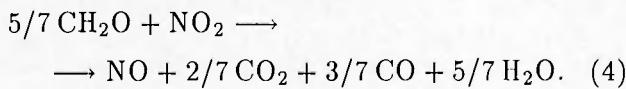


с кинетическими параметрами для каждой фазы:

$$k_{3,liq} = 3 \cdot 10^{18} \exp(-41500/RT) [\text{с}^{-1}] [50],$$

$$k_{3,gas} = 3,16 \cdot 10^{15} \exp(-41500/RT) [\text{с}^{-1}] [51].$$

Вторичная реакция между продуктами распада записана в виде



Для реакции (4) были рассмотрены два набора констант:

$$k_4 = 10^9 \exp(-19000/RT) [\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})],$$

полученная в [52] при $T \approx 430$ К, и

$$k_4 = 1,26 \cdot 10^{10} \exp(-26700/RT) [\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})],$$

полученная в экспериментах на ударной трубе в интервале $T = 970 \div 1470$ К.

Оценки характерных времен химических реакций (3) и (4) в газовой фазе показали, что реакция распада пара гексогена завершается приблизительно в 100 раз быстрее, чем реагирование до конечных продуктов. Соответственно химическая структура газофазного пламени состоит из внутренней и внешней зон. Реальное влияние на теплоотвод к поверхности горения оказывает внутренняя зона, особенно при относительно низких давлениях. Так, например, в расчетах с искусственно заниженной в десять раз скоростью вторичной реакции суммарный тепловой поток из пламени изменился на 7, 11 и 16 % при $p = 10, 20$ и 40 атм соответственно.

Поэтому основное внимание при численном моделировании было уделено расчету параметров волны горения во внутренней (примыкающей к поверхности) зоне пламени.

При заложенных в расчеты значениях кинетических констант получено, что ширина зоны распада пара гексогена над поверхностью при $p = 10 \div 40$ атм составляет всего $5 \div 2$ мкм, а температура внутренней зоны пламени варьируется в пределах $1100 \div 1200$ К. При этом степень разложения исходного гексогена на поверхности горения составляет $7 \div 13$ %. Увеличение степени разложения гексогена в конденсированной фазе при повышении давления происходит за счет увеличения скорости реакции в жидкой фазе при повышении температуры поверхности, подчиняющейся закону равновесного испарения (соотношение Клаузиса — Клапейрона). Влияние температуры оказывается сильнее, чем эффект сокращения времени пребывания.

Аналогичная схема химических реакций использована теми же авторами для описания волны горения октогена [53]. Результаты расчетов поразительно схожи: при $p = 20 \div 40$ атм зона распада пара октогена составляет $4 \div 2$ мкм, температура во внутренней зоне пламени поднимается приблизительно до 1100 К. Массовая доля пара октогена вблизи поверхности горения равна 30 %.

Основываясь на идеях [53, 29] о двухзонной структуре пламени октогена, в работе [54] предложена более развернутая схема глобальных химических реакций. Она включает 3 реакции для разложения вещества в жидкой фазе и 5–6 реакций в газовой фазе в зависимости от выбранного маршрута реакции, например через образование CH_2O или HCN . Альтернативный выбор маршрута связан с недостатком знаний об истинном механизме. Тем не менее результаты расчетов параметров волны горения оказались близкими. При вариации давления от 20 до 100 атм доля октогена, прореагировавшего в конденсированной фазе, изменяется от 2 до 8 %, что свидетельствует о доминирующем влиянии экзотермических превращений в парах, даже при $p = 100$ атм. Расчетный профиль температуры носит ярко выраженный двухстадийный характер с почти нулевым градиентом в промежутке между первичным (распад пара) и вторичным (реакция между продуктами распада пара) пламенами. Ширина зоны первичного пламени уменьшается приблизительно в 2–3 раза при увеличении

давления от 20 до 100 атм, температура этой зоны составляет $1030 \div 1080$ К. На основе расчетных данных сделан важный вывод: достижение повышенных скоростей горения для октогена с помощью катализаторов практически невозможно. Эту цель можно осуществить путем воздействия на химический механизм процесса, с тем чтобы обеспечить повышение тепловыделения вблизи поверхности. Отметим, что в более поздних экспериментальных исследованиях [8, 9] «плато» на температурном профиле не обнаружено. Выводы [53, 54] о малом химическом превращении нитраминов в конденсированной фазе основаны исключительно на теоретических оценках, носящих априорный характер, поскольку экспериментально измерить эту величину практически не удается. Тем не менее косвенную оценку можно сделать на основе анализа температурных профилей, который свидетельствует о заметном вкладе экзотермических реакций в конденсированной фазе в тепловой баланс на поверхности горения [8, 14, 16]. В связи с этим представляют интерес результаты моделирования [16], основанного на рассмотрении интенсивных реакций в жидким поверхностном слое, а также в парах испаренного вещества вблизи поверхности горения. В качестве косвенного обоснования своего подхода авторы [16] отмечают, что степенной закон скорости горения от давления не претерпевает заметных изменений в области давлений вблизи атмосферного и в диапазоне $70 \div 100$ атм, однако данные эксперимента говорят о беспламенном горении при $p = 1$ атм и о смене окраски пламени с голубой на ярко-оранжевую при переходе через уровень давления $70 \div 100$ атм.

Аналитические решения и сделанные на их основе оценки [16] свидетельствуют о постепенном увеличении с ростом давления относительного вклада теплового потока из газового пламени q_s в тепловой баланс на поверхности горения (величина массовой доли испаренного вещества η растет с 0,65 до 0,75 при увеличении давления от 1 до 100 атм):

$$q_s + \rho u Q(1 - \eta) - \rho u L\eta = c\rho u(T_s - T_0).$$

Путем комбинации независимо определенных кинетических параметров с подобранными значениями порядка и предэкспонента для газофазной реакции получено неплохое согласие расчетных и экспериментальных данных по зависимостям скорости горения от давления и начальной температуры. Найдено, что на нижнем пределе горения по давлению ($\approx 0,2$ атм)

тепловой поток из газовой фазы близок к нулю. Последнее в соответствии с теорией горения [16] должно приводить к возникновению диффузионно-тепловой неустойчивости, что в действительности наблюдается в эксперименте. Предсказываемое рядом моделей достаточно глубокое превращение вещества в конденсированной фазе (десятки процентов) заставляет искать способы адекватного описания этого явления. Впервые такое описание представлено в работе [55], посвященной горению поливинилнитрата. В ней сделано предположение, что образующиеся в жидким слое газы движутся одновременно с поверхностью горения. При этом плотность вещества в волне горения монотонно падает до плотности газа. Другой предельный случай рассмотрен в работе [56], где фактически сделано предположение о наличии струй газа, вытекающих с повышенной скоростью из глубины жидкого слоя. В применении к нитраминам подход [56] детально исследован в работах [57, 58]. Закон сохранения массы записан в форме

$$\rho_c u_c (1 - \alpha) + \rho_g u_g \alpha = \frac{dm}{dt} = \text{const}, \quad (5)$$

где α — объемная доля газа в данном сечении волны горения. Расчет $u_c \neq u_g$ предложено проводить с использованием дополнительного параметра s , характеризующего относительное влияние сил поверхностного натяжения (эффект Марангони) и вязкости жидкости. Тогда

$$u_c = \left[\left(\frac{dm}{dt} \right) / \rho_c \right] (1 - s\alpha),$$

$$u_g = \left[\left(\frac{dm}{dt} \right) / \rho_g \right] (1 - s\alpha + s).$$

К сожалению, отсутствие надежных экспериментальных данных по коэффициенту поверхностного натяжения не позволяет достоверно оценить величину s . В частности, в [58] расчеты проведены для $s = 0$.

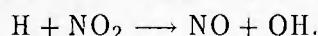
Как уже отмечалось выше, модели с расширенным глобальным механизмом позволили достаточно успешно объяснить наблюдаемые зависимости скорости горения от давления и начальной температуры, но оказались неспособными описать реальное поведение концентраций газовых компонентов в пламени. Такая задача может быть решена лишь на основе детального, т. е. включающего большую совокупность элементарных стадий, химического механизма реакций в пламени. В одной из первых работ данного направления, посвященной

горению гексогена [59], на основе экспериментальных данных [25] сформулирован многостадийный кинетический механизм, включающий 23 компонента и 90 обратимых элементарных стадий. Задача решалась для вторичной зоны пламени в предположении, что первичная зона (зона распада пара) генерирует оксид азота NO и синильную кислоту HCN, а не двуокись азота NO₂ и формальдегид CH₂O, как считалось в ряде работ. Расчеты позволили выделить ведущие (в смысле производства компонентов) стадии процесса и уточнить константы скоростей малоизученных реакций. В итоге [59–61] получено неплохое согласие с измеренными [25] профилями концентраций компонентов, однако отсутствие экспериментальных данных по температурному профилю не позволило провести дополнительную оценку констант скоростей. Была сделана попытка моделировать химические процессы во всей зоне пламени на основе детального кинетического механизма, дополненного одностадийной реакцией распада пара гексогена. Паряду с другими компонентами в расчетах на поверхности горения варьировалась молярная доля пара. В расчетах при выполнении закона сохранения энергии между конденсированной и газовой фазами величина массового потока пара оказалась повышенной, что может быть следствием принятых значений констант скоростей малоизученных стадий. Тем не менее, как показали многочисленные последующие расчеты, выводы о монотонном росте (однозонной структуре) температуры, ведущей роли реакции взаимодействия HCN и NO и многостадийном характере распада пара гексогена были сделаны верно.

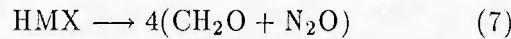
Вслед за работами [59–61] аналогичные исследования опубликованы за рубежом. Горение октогена моделировалось в [62] на основе кинетического механизма, содержащего 26 компонентов и 77 обратимых элементарных реакций. В расчетах исследовано влияние состава продуктов разложения конденсированной фазы на скорость горения. При выборе в качестве единого канала разложения



расчетная скорость горения оказалась ниже экспериментальной. Подчеркивается, что в этом случае HCN и NO — основные реагирующие компоненты; источником NO является реакция



Попытки описать процесс разложения строго через реакцию



приводили к расходности вычислительного процесса. При сочетании каналов разложения и увеличении доли разложения по каналу (7) расчетная скорость горения сильно возрастала. Поэтому для получения необходимой скорости горения комбинировались обе ветви разложения.

В работах [63, 64] была сделана попытка совместить детальное описание химических реакций в пламени гексогена с глобальным описанием реакций в конденсированной фазе. Суммарный механизм [64] включал в себя детальную кинетическую схему распада пара гексогена и состоял из 38 компонентов и 158 стадий. Распад гексогена в жидкой фазе моделировался с помощью реакции первого порядка RDX \longrightarrow 3CH₂O + 3N₂O с константой скорости $K = 4,66 \cdot 10^{18} \exp(-47800/RT) [\text{с}^{-1}]$. Согласно расчетам, выполненным для $p = 0,5, 1, 17$ и 20 атм, около 93 % гексогена испаряется с поверхности горения, и скорость горения обеспечивается в основном за счет теплоподвода из пламени. При $p = 0,5$ атм расчетные концентрационные профили удовлетворительно согласуются с экспериментальными [25].

Подход [63, 64] получил дальнейшее развитие в работах американских исследователей. Так, в [65] существенно детализировано описание процессов в жидкой фазе. Учтено образование пузырей в жидким слое и реагирование в них 18 газовых компонентов. В жидкой фазе учтены реакции между 5 жидкими веществами и 7 газообразными, растворенными в жидких. В газовой фазе использовал уточненный кинетический механизм из [64]. Сформулированная в [65] постановка задачи о нестационарном горении гексогена требует знания многочисленных констант, которые в настоящее время недоступны. Примеров расчета параметров волны горения в [65] не приведено.

Более упрощенное и более реализуемое в практических расчетах описание процессов в жидким вспененном слое предложено в [66]. В расчетах использованы два описания детального химического механизма в пламени — согласно [64] и [67]. Найдено, что распределение температуры и профили концентраций основных компонентов хорошо воспроизводятся. При горении в нормальных условиях ($p = 1$ атм, $T_0 = 20^\circ\text{C}$) на поверхности реализуется степень разложения в конденсированной фазе 50 %,

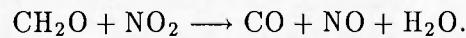
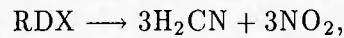
а объемная доля газовой фазы достигает 40 %. Интересно заметить, что близкие по величине параметры реализуются в волне горения при $p = 90$ атм (степень разложения 50 % и объемная доля пузырей 35 %), однако протяженность зоны химических реакций в конденсированной фазе сокращается при этом приблизительно с 90 до 1,5 мкм. Необходимо только иметь в виду, что превращения в конденсированной фазе описываются в модели интегральным способом — как за счет химического реагирования исходного жидкого гексогена, так и за счет реагирования продуктов распада пара гексогена в пузырях. Уравнение сохранения массы (5) решается в [66] при допущении $u_g \rho_g = u_c \rho_c$. Фактически это означает, что газы истекают с поверхности горения в струйном режиме (схема, описанная в [56]). При этом трудно ожидать, что на поверхности будет образовываться пенный слой. Следовательно, время пребывания газовых компонентов в пределах жидкого слоя должно быть экстремально коротким, по крайней мере при низких давлениях. Поэтому интегральное описание тепловыделения в конденсированной фазе с учетом газофазных реакций в пузырях-струях становится малообоснованным.

Аналогичные [66] постановки задачи были тщательно проанализированы в [41, 68] с точки зрения обоснования выбора входных данных для модельных расчетов и для объяснения наблюдаемого температурного профиля. Выявлено, что слабые места в полномасштабном моделировании волны горения заключаются в описании процессов разложения в конденсированной фазе и перехода жидкости в газ. Все исследователи вынуждены пользоваться упрощенным глобальным описанием реакций в конденсированной фазе, включающим 2–3 параллельные стадии. Выбор кинетических параметров для этих реакций достаточно произволен. Процесс испарения описывается приближенно, зачастую с использованием кинетических констант, соответствующих опытам по сублимации. Тем не менее при соответствующем подборе входных данных расчет позволяет в основном успешно согласовывать с имеющимися экспериментальными результатами как значения скоростей горения гексогена и октогена, так и их температурные чувствительности, а также температурные и концентрационные профили. Остаются нерешенными отдельные вопросы с профилями концентраций NO_2 и NO , что может быть следствием как экспериментальных

погрешностей, так и ошибочного задания входных параметров для расчета. Отметим также, что как теоретически, так и экспериментально малоизученной остается детальная кинетика распада пара нитраминов.

В работах [64, 66, 68] массовая скорость горения вычисляется как разность массовых потоков молекул, ушедших и возвращенных в жидкость. Отношение величины массовой скорости горения к величине потоков мало ($\approx 0(10^{-4})$ [69]), что может привести к неустойчивости вычислительного процесса. Кроме того, коэффициент аккомодации (прилипания) молекул жидкости обычно неизвестен, и в большинстве расчетов его априорно полагают равным единице. Для избежания этого в работе [69] предложено использовать закон равновесного испарения в качестве условия на границе раздела жидкость — газ (как и в [27]), а скорость горения определять как собственное значение краевой задачи.

При моделировании волны горения гексогена в [69] процесс разложения жидкой фазы описывается стадиями:



При этом неявно подразумевается, что газы растворены в жидкости, выводятся из нее путем диффузии и пенный слой отсутствует. Для описания реакций в пламени использован химический механизм, основанный на 228 элементарных стадиях и 44 реагентах. Основа механизма заимствована из [64], а дополнения взяты из [70, 71]. Расчеты дали величину показателя в степенном законе скорости горения, равную 0,76, что неплохо коррелирует с экспериментальной зависимостью. Также получено удовлетворительное согласие с измеренными в эксперименте температурным профилем и температурной чувствительностью скорости горения. Отмечается, что процесс плавления гексогена в действительности происходит не скачкообразно при заданной температуре, а «размыт» в некотором интервале температур. Отмечается также, что использование классических представлений об испарении и конденсации молекул в условиях сильных градиентов температуры в жидкости, соответствующих горению при наличии мощного внешнего теплоподвода, может приводить к существенным погрешностям.

Необходимо заметить, что подавляющее большинство работ по моделированию горения энергетических материалов, и нитраминов в частности, посвящено описанию стационарных процессов. Это связано с большими трудностями как численной реализации таких задач (аналитические подходы не работают из-за сильной нелинейности уравнений), так и в связи с отсутствием физических представлений о динамическом поведении реагирующей системы. В работах [72, 73] применительно к нитраминам сформулирована задача о нестационарном горении плавящегося энергетического вещества с экзотермическим превращением в жидкой фазе (одна глобальная реакция первого порядка) и газовой (глобальная реакция первого порядка для разложения пара и глобальная реакция второго порядка для взаимодействия продуктов распада). На поверхности раздела фаз сформулировано граничное условие в виде закона равновесного испарения Клаузиуса — Клапейрона. Несмотря на упрощенную постановку, моделирование позволило объяснить ряд важных экспериментальных фактов. Показано, что в зависимости от выбора кинетических параметров зажигание может происходить за счет тепловыделения в конденсированной либо в газовой фазе. В последнем случае может реализоваться режим беспламенной газификации либо с пламенем, удаленным на большое расстояние от поверхности. Однако при имитации интенсивного импульсного разогрева газа вблизи поверхности (имитация нагрева проволокой или электрической искрой) удается зажечь пламя на коротком расстоянии от горящей поверхности. Это теоретическое предсказание проверено в Институте химической кинетики и горения в лабораторных экспериментах при атмосферном давлении. При зажигании прессованного гексогена излучением ND/YAG лазера наблюдалась беспламенная газификация образца, которая переходила в пламенное горение при внесении в струю продуктов разложения локального пламени от газовой горелки.

Обнаружена внутренняя неустойчивость горения вещества с испарением на поверхности при наличии заметного тепловыделения в конденсированной фазе и при сравнительно слабом теплоподводе из газа [74]. Причиной неустойчивости служит образование максимума температуры в жидким слое из-за стока тепла на поверхности, обусловленного эндотермическим процессом испарения.

Интересно отметить, что механизм нестационарного горения оказывается чувствительным к сравнительно небольшим по величине энергетическим воздействиям. В частности, это относится к теплоте плавления, которая составляет не более $3 \div 4\%$ полного теплового эффекта горения. Установлено [75], что учет плавления приводит к сужению области устойчивости стационарного горения для непрозрачных материалов. Для прозрачных энергетических веществ существует область устойчивого горения под излучением, ограниченная верхним и нижним критическими значениями потока излучения. Чем больше теплота плавления, тем шире область устойчивого горения под излучением.

Попытка построения численной модели нестационарного горения гексогена в рамках детального химического механизма, включающего две глобальные химические стадии в конденсированной фазе и 120 элементарных стадий (43 компонента) в газовой фазе, сделана в [76]. Моделировалось поведение скорости горения гексогена при периодическом воздействии лазерного излучения. Достигнуто удовлетворительное количественное согласие с измеренными в эксперименте [77] величинами амплитуды отклика скорости горения, и качественно воспроизведено поведение фазового сдвига скорости горения. Необходимо, однако, отметить, что наряду со сравнительно детальным описанием химического механизма в [76] использовано весьма грубое соотношение для связи мгновенной скорости горения с температурой поверхности T_s , в виде закона пиролиза: $u = \text{const} \exp(-E_v/RT_s)$, где E_v — энергия активации испарения. Ни структура этой связи, ни выбор значения энергии активации не имеют обоснования, что ставит под сомнение надежность получаемой в таких расчетах информации.

Интересно заметить, что при использовании глобальной кинетики расчеты [73] показали возможность получения качественно различных видов функции отклика скорости горения на периодическое воздействие лазерного излучения. Один из них, совпадающий по форме с классическим [77, 78], реализуется в условиях беспламенной газификации, что приблизительно соответствует заданию закона пиролиза для скорости горения. Другой, отличающийся асимптотическим стремлением величины функции отклика к конечному значению (вместо нулевого уровня в классическом слу-

чае), реализуется в условиях, когда ведущая зона находится в газовой фазе.

Очевидно, что требуется приложить достаточно много усилий для того, чтобы построить адекватное описание нестационарного горения даже таких сравнительно простых монотоплив, как нитрамины. Один из аспектов этой работы связан с построением укороченных брутто-схем, следующих из детальных химических механизмов. Известны успешные примеры построения таких схем (см., например, [79]), однако для пламен нитраминов эта информация практически неизвестна.

Укорочение детального химического механизма направлено, в первую очередь, на сокращение объема вычислений. Вместе с тем выделение ведущих стадий, которое составляет важный аспект этой работы, помогает более глубокому пониманию химии процесса горения.

Согласно изложенному выше, в волне горения нитраминов в газовой фазе реализуется двухстадийный химический процесс. Сложность химического процесса и отсутствие многих кинетических параметров обусловливают значительные трудности при теоретическом описании процесса. Так, названные выше детальные кинетические механизмы значительно различаются как по числу стадий, так и по константам скоростей элементарных стадий. В экспериментах наряду со стабильными компонентами оптическими методами получают распределение активных частиц — атомов и радикалов [9, 19], и поэтому учет стадий с участием этих частиц важен при идентификации кинетического механизма. Однако энергетический вклад частиц с малыми молярными долями мал, роль активных частиц в протекании химического процесса различна, и в технических приложениях в расчетах некоторыми из них часто можно пренебречь. Применительно к процессам в пламени гексогена ведущие стадии исследовались в [59–61] (23 компонента, 90 стадий) в светящейся зоне пламени; в [64] (38 компонентов, 158 стадий), [67] (44 компонента, 228 стадий), [80] (33 компонента, 115 стадий) во всей зоне пламени. Авторами обзора проведена серия расчетов химической структуры пламени гексогена с целью отбора ведущих стадий и компонентов. Расчеты проведены для $p = 0,5 \div 90$ атм. В начальном расчетном сечении задавали экспериментальные значения скорости и температуры поверхности горения, а также молярные доли компонентов, характерные для горения гексогена как в режиме са-

модефлаграции, так и под действием лазерного излучения. Кинетический механизм содержал стадии из механизмов [64, 69] и включал 265 стадий и 43 компонента. Отбор проводили с использованием различных наборов констант скоростей элементарных реакций. Предварительно получены кинетические механизмы, состоящие из 80–100 стадий и 31–35 компонентов (исключены C_2N_2 , HCNO, CNO, H_2CNO , H_2CNH , H_2O_2 , NO_3 , HNO_3 , NCN, HO_2 , HOCH, NH_3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как указано во введении, при исследовании нитраминов в числе прочих ставилась задача построения адекватного физико-химического механизма их горения. Из обзора видно, что само понятие «адекватности» эволюционировало во времени. В частности, переход от схем с единственной глобальной реакцией к расширенным схемам глобальных реакций существенно повысил «гибкость» математического описания, что позволило значительно улучшить согласие с экспериментом. Однако выбор кинетических параметров для любой глобальной химической стадии, входящей в совокупный механизм превращений в волне горения, не может проводиться на основе априорных допущений. Это представляет принципиальную трудность при обосновании глобальных химических механизмов.

До настоящего времени решающую роль в познании механизма горения нитраминов играет эксперимент. Исследования последних лет дали важную информацию о структуре волны горения. Найдено, что температурное распределение в самоподдерживающейся волне горения имеет однозонную структуру, однако химические стадии разложения паров и образования конечных продуктов горения разделены в пространстве. При воздействии мощного потока излучения температурное распределение также становится двухзонным, происходит уширение зон, и это представляет новые принципиальные возможности для изучения механизма горения, поскольку состав продуктов газификации, который в этих условиях легче зарегистрировать, несет информацию о химических превращениях в конденсированной фазе. Необходимость развития новых экспериментальных подходов для исследования структуры и динамического поведения волны горения сохраняет свою актуальность. В частности, остается неизвестным, как происходит образование

двуухфазной среды в жидким слое, как осуществляется вывод газа из конденсированного вещества и какие условия характеризуют процессы на горящей поверхности.

Теоретическое описание горения нитраминов получило значительное развитие в последнее десятилетие. Однако можно сказать, что оно еще в значительной мере опирается на интуицию и индивидуальное «мастерство» исследователя. Впечатляющие успехи достигнуты в описании пламени нитраминов. Становится ясным, что лимитирует в настоящее время дефицит надежной информации о профилях концентрации в реальных пламенах, а теоретические расчеты сравнительно легко позволяют объяснить новые экспериментальные данные. В то же время описание процессов в конденсированной фазе реализовано на грубо приближенном уровне, причем, как подчеркивалось в обзоре, выбор глобальных реакций и кинетических параметров не имеют надежного обоснования.

Нестационарное горение нитраминов встает на повестку дня как источник важной дополнительной информации о механизме горения. С одной стороны, задача состоит в получении надежной экспериментальной информации о нестационарной скорости горения, а также о динамике поведения температурного и концентрационных профилей. С другой стороны, необходимо тратить значительные усилия на построение адекватных математических моделей и методов их решения. Очевидно, что нестационарные процессы содержат громадный объем информации, который невозможно получить и обработать в разумные сроки. Поэтому требуется сочетать оба подхода, чтобы повысить эффективность исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф. О горении взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. С. 93.
2. Александров В. В., Болдырева А. В., Болдырев В. В., Тухтаев Р. К. Горение дины при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 140–142.
3. Zarko V. E., Simonenko V. N., Kiskin A. B. Radiation-driven, transient burning: experimental results // Progress in Astronaut. and Aeronaut. / L. De Luca, E. W. Price, M. Summerfield (Eds). 1992. V. 143, ch. 10.
4. Zarko V. E., Zyryanov V. Ya., Chertishev V. V. Dispersion of the surface layer during combustion of homogeneous propellants // AIAA Paper N 96-0814. Reno, 1996.
5. Thompson C. L., Jr, Suh N. P. Gas phase reactions near the solid-gas interface of a deflagrating double-base propellant strand // AIAA Journal. 1971. N 1. P. 154–159.
6. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Механизм и кинетика химического разложения циклических нитраминов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 3. С. 10–31.
7. Мальцев В. М., Похил П. Ф. Оценка теплового эффекта начальной стадии горения порохов и ВВ // ПМТФ. 1963. № 2. С. 173–174.
8. Zenin A. HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 752–758.
9. Parr T. P., Hanson-Parr D. M. Solid propellant flame structure // Decomposition, Combustion, and Detonation of Energetic Materials: Symposium held Nov. 27–30, 1995. Boston, USA / T. Brill, T. Russell, W. Tao, et al. (Eds). Pittsburgh, 1996. P. 207–219.
10. Fogelzang A. E. «Flame», Combustion of Explosives and Propellants Database, Version 2.43. Moscow: Mendeleev Chemical Technology University, 1995.
11. Atwood A. L., Boogs T. L., Curran P. O., et al. Burn rate temperature and pressure sensitivity of solid-propellant ingredients // Paper presented at «Combustion Instability of Solid Propellants and Rocket Motors», Milan, Politecnico di Milano, 16–18 June 1997.
12. Симоненко В. Н., Кискин А. Б., Зарко В. Е., Свит А. Г. Особенности самоподдерживающегося горения нитраминов при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 68–71.
13. Herrmann M., Engel W., Eisenreich N. Thermal expansion, transitions, sensitivities, and burning rates of HMX // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1992. V. 17. P. 190–195.
14. Зенин А. А., Пучков В. М., Финяков С. В. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 59–66.
15. Kubota N., Sakamoto S. Combustion mechanism of HMX // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1989. V. 14. P. 6–11.
16. Mitani T., Williams F. A. A model for the deflagration of nitramines // 21st Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1986. P. 1965–1974.
17. Atwood A. L., Boggs T. L., Curran P. O., et al. The determination of burn rate temperature

- sensitivity of solid-propellant ingredients // Paper presented at «Combustion instability of solid propellants and rocket motors», Milan, Politecnico di Milano, 16–18 June 1997.
18. Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Колесов Ю. Р. О распределении плотности вещества в зоне горения конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162, № 5. С. 1115–1118.
 19. Hanson-Parr D., Parr T. RDX flame structure and chemistry // 30th JANNAF Combustion Subcommittee-Meeting, Monterey, CA, November, 1993.
 20. Eckl W., Weiser V., Weindel M., et al. Spectroscopic investigation of nitromethane flames // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. N 3. P. 180–183.
 21. Мальцев В. М., Стасенко А. Г., Селезнев В. А., Похил П. Ф. Спектроскопические исследования зон горения факела пламени конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 2. С. 220–225.
 22. Wormhoudt J., Kebabian P. L., Kolb C. E. Infrared fiber-optic diagnostic observations of solid propellant combustion // Combust. Flame. 1997. V. 108. P. 43–60.
 23. Bernecker R. R., Smith L. C. On the products formed in the combustion of explosives. Freeze-out of the water-gas reaction // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2381–2390.
 24. Коробейничев О. П., Куйбida Л. В., Мадирбаев В. Ж. Исследование химической структуры пламени октогена // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 43–46.
 25. Коробейничев О. П., Куйбida Л. В. и др. Изучение структуры пламен и кинетики химических реакций в пламенах масс-спектрометрическим методом // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 73–93.
 26. Куйбida Л. В. Исследование структуры пламени нитраминов методом зондовой масс-спектрометрии с молекулярным пучком: Дис.... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКИГ, 1988.
 27. Ben-Reuven M., Caveny L. H., et al. Flame zone subsurface reaction model for deflagration RDX // 16th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. P. 1223–1233.
 28. Cosgrove J. D., Owen A. J. The thermal decomposition of 1,3,5-trinitrohexahydro-1,3,5-triazine (RDX). Pt 1: The products and physical parameters // Combust. Flame. 1974. V. 22, N 1. P. 13–18.
 29. Ben-Reuven M., Caveny L. H. Nitramine flame chemistry and deflagration interpreted in terms of a flame model // AIAA Journal. 1981. V. 19, N 10. P. 1276–1285.
 30. Fifer R. A., Holmes H. E. Kinetics of the HCN + NO₂ reaction behind shock waves // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2935–2944.
 31. Litzinger T. A., Fetherolf B. L., Lee Y., Tang C. Study of the gas-phase chemistry of RDX: Experiment and modeling // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 698–703.
 32. Suryanarayana B., Graybush R. J., Autera J. R. Thermal degradation of secondary nitramines: A nitrogen-15 tracer study of HMX // Chemistry and Industry (London). 1967. V. 52. P. 2177–2178.
 33. Oyumi Y., Brill T. B. Thermal decomposition of energetic material. 3. A high-rate, in situ, FTIR study of the thermolysis of RDX and HMX with pressure and heating rate as variables // Combust. Flame. 1985. V. 62. P. 213–224.
 34. Palopoli S. F., Brill T. B. Thermal decomposition of energetic materials. 52. On the foam zone and surface chemistry of rapidly decomposing HMX // Combust. Flame. 1991. V. 87, N 1. P. 45–60.
 35. Fifer R. A. Shock tube study of the high temperature kinetics and mechanisms of nitrogen dioxide-aldehyde reactions // Proceedings of the Tenth Intern. Shock Tube Symp. / G. Kamimoto (Ed.). Shock Tube Research Soc., 1975. P. 613–620.
 36. Fifer R. A., Holmes H. E. Kinetics of nitramine flame reactions // 16th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. 308. V. II. Dec. 1979. P. 35–50.
 37. Thorne L. R., Melius C. F. The structure of hydrogen-cyanide nitrogen dioxide premixed flames // 26th JANNAF Combustion Meeting. October, 1989. P. 10.
 38. Thorne L. R., Melius C. F. The structure of hydrogen cyanide-nitrogen dioxide premixed flames // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. P. 397–403.
 39. Miller M. S. In search of an idealized model of homogeneous solid propellant combustion // Combust. Flame. 1982. V. 46. P. 51–73.
 40. Моделирование процессов горения твердых топлив / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко и др. Новосибирск: Наука, 1985.
 41. Beckstead M. W., Davidson J. E., Jing Q. A comparison of solid monopropellant combustion and modeling // 4th Intern. Symp. on Special

- Topics in Chemical Propulsion: Book of Abstr. Stockholm, May 1996.
42. Беляев А. Ф. О горении нитрогликоля // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. С. 1009.
 43. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12, вып. 1. С. 100–105.
 44. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // Журн. эксп. и теор. физики. 1942. Т. 12. С. 498.
 45. Андреев К. К., Плясунов М. С. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от начальной температуры // Теория взрывчатых веществ. М.: Наука, 1967. С. 263–288.
 46. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
 47. Ковалевский А. А., Конев Э. В., Красильников Б. В. О горении нитроглицеринового пороха // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 4. С. 547–554.
 48. Вилюнов В. Н. Математическая теория стационарного горения конденсированных веществ // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136, № 1. С. 136–139.
 49. Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г. и др. Стационарное горение разлагающихся и испаряющихся конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 3–16. (См. также: Strunin V. A., Manelis G. B. Analysis of elementary models for the steady-state combustion of solid propellants // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 666–676).
 50. Robertson A. J. B. The thermal decomposition of explosives. Pt II: Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetrinitramine // Trans. Faraday Soc. 1949. N 45. P. 85–93.
 51. Rogers R. N., Daub G. W. Scanning calorimetric determination of vaporphase kinetic data // Anal. Chem. 1973. V. 45, N 3. P. 596–600.
 52. Pollard F. H., Wyatt R. M. H. Reaction between formaldehyde and nitrogen dioxide. Pt I. The kinetics of the slow reaction // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 760–767.
 53. Ben-Reuven M., Caveny L. H. Nitramine flame chemistry and deflagration interpreted in terms of a flame model // AIAA Journal. 1981. V. 19, N 10. P. 1276–1285.
 54. Cohen N. S., Lo G. A., Crowley J. C. Model and chemistry of HMX combustion // AIAA Journal. 1985. V. 23, N 2. P. 276–282.
 55. Максимов Э. И., Мержанов А. Г. К теории горения конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2, № 1. С. 47–58.
 56. Hatch R. L. Chemical kinetics combustion model of the NG/binder system // 23rd JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. 457. V. 1. Oct. 1986. P. 157–165.
 57. Margolis S. B., Williams F. A., Armstrong R. C. Influences of two-phase flow in the deflagration of homogeneous solids // Combust. Flame. 1987. V. 67, N 3. P. 249–258.
 58. Li S. C., Williams F. A., Margolis S. B. Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration // Combust. Flame. 1990. V. 80, N 3. P. 329–349.
 59. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбida 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.
 60. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбida Л. В., Фомин В. М. Анализ химических процессов в пламени гексогена // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 21–29.
 61. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбida Л. В., Фомин В. М. Химическая структура и модель пламени гексогена // Структура газофазных пламен: Материалы Междунар. семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск, июль, 27–31, 1986. Ч. II. Новосибирск: Ин-т теор. и прикл. механики СО РАН, 1988. С. 267–279.
 62. Hatch R. L. Chemical kinetics modeling of HMX combustion // Proc. 24th JANNAF Combustion Meeting, CPIA Publ. 476. V. 1. 1987. P. 383–391.
 63. Melius C. F. The gas-phase flame chemistry of nitramine combustion // 25th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. 498. V. 2. 1988. P. 155–162.
 64. Melius C. F. Thermochemical modeling: II. Application to ignition and combustion of energetic materials // Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials / S. Bulusu (Ed.). Boston: Kluwer, 1990. P. 51–78.
 65. Kuo K. K., Lu Y. C. Modeling of physicochemical processes of Burning RDX Monopropellants // Proc. Twentieth Intern. Pyrotechnics Seminar. 1994. P. 583–600.
 66. Liau Y. C., Yang V. Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 729–739.
 67. Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gatto J. L. Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 683–697.

68. Davidson J., Beckstead M. Improvements to RDX combustion modeling // AIAA Paper N 96-0885. Reno, Jan. 1996.
69. Prasad K., Yetter R. A., Smooke M. D. An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants // AIAA Paper N 96-0880. Reno, Jan. 1996.
70. Tsang W., Herron J. T. Chemical kinetic data base for propellant combustion: I. Reactions involving NO, NO₂, HNO, HONO, HCN, and N₂O // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 609.
71. Tsang W. Chemical kinetic data base for propellant combustion: II. Reactions involving CN, NCO, and HNCO // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 753.
72. Zarko V. E., Gusachenko L. K., Rychkov A. D. Simulation of combustion of melting energetic materials // Defence Sci. J. (India). 1996. V. 46, N 5. P. 425–433.
73. Zarko V. E., Gusachenko L. K., Rychkov A. D. Modeling of transient combustion regimes of energetic materials with surface evaporation // 4th Intern. Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion: Book of Abstr. Stockholm, 1996.
74. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д. Неустойчивость модели горения с испарением на поверхности и перегревом в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 1. С. 43–50.
75. Zarko V. E., Gusachenko L. K., Rychkov A. D. Effect of melting of stability of steady-state and transient combustion regimes // Paper presented at «Combustion Instability of Solid Propellants and Rocket Motors», Milan, Politecnico di Milano, 16–18 June 1997.
76. Erikson B., Beckstead M. W. A numerical model of monopropellant deflagration under unsteady conditions // AIAA Paper N 96-0652. Reno, Jan. 1996.
77. Finlinson J. C., Parr T., Hanson-Parr D. Laser recoil, plume emission, and flame hight combustion response of HMX and RDX at atmospheric pressure // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 483.
78. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
79. Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames / M. D. Smooke (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
80. Davidson J. 1996 (частное сообщение).

Поступила в редакцию 18/XII 1997 г.